

*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

Zur chemischen Stabilität bei innovativen Kernreaktoren

**Korrosion von graphitischen Strukturen durch Wasser und Luft,
Konzepte zum inhärenten Schutz vor schweren Schäden**

zusammengestellt von
W. Fröhling und J. Roes

On the Chemical Stability of Innovative Nuclear Reactors

**-Corrosion of graphite structures by water and air,
concepts for an inherent protection against heavy damages-**

by

Z. Alkan, H. Barnert, W. Fröhling, H. Gerwin, H. Hohn, W. Katscher,
K. Kugeler, M. Kugeler, P. Mein, R. Moormann, J. Roes,
W. Scherer, P. Schreiner, B. Schröder, R. Schulten

Abstract

Nuclear energy probably will not contribute significantly to the future worldwide energy supply until it can be made **catastrophe-free**. Therefore it has to be shown, that the consequences of even largest accidents will have no major impact on the environment of a power plant.

In this paper one of the basic conditions for such a nuclear technology is discussed. Using mainly the pebble-bed high-temperature reactor as an example, experimental and theoretical results and the level of knowledge as given today in graphite corrosion processes and their consequences are described.

Questions open today and resulting requirements for future activities are discussed. Today's knowledge allows the conclusion, that a **catastroph-free** nuclear technology with respect to chemical stability can be realized.

Zur chemischen Stabilität bei innovativen Kernreaktoren

-Korrosion von graphitischen Strukturen durch Wasser und Luft, Konzepte zum inhärenten Schutz vor schweren Schäden-

von

Z. Alkan, H. Barnert, W. Fröhling, H. Gerwin, H. Hohn, W. Katscher,
K. Kugeler, M. Kugeler, P. Mein, R. Moormann, J. Roes,
W. Scherer, P. Schreiner, B. Schröder, R. Schulten

zusammengestellt von W. Fröhling und J. Roes

Kurzfassung

Die Kernenergie kann voraussichtlich nur dann einen wesentlichen Beitrag zur zukünftigen Energieversorgung leisten, wenn es gelingt, eine **Katastrophenfreie Kerntechnik** zu realisieren. Dazu gilt es nachzuweisen, daß auch größte Unfälle keine signifikante Auswirkung auf die Umgebung des Kraftwerks haben.

In der vorliegenden Arbeit wird eine der wesentlichen Voraussetzungen für eine derartige Kerntechnik diskutiert. Hauptsächlich am Beispiel eines graphitmoderierten Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse und der heutige Wissensstand zu Graphitkorrosionsprozessen und ihren Auswirkungen beschrieben.

Die offenen Fragen und die notwendigen Arbeiten zur Erreichung von Chemischer Stabilität werden diskutiert. Die vorliegenden Erkenntnisse lassen den Schluß zu, daß eine **Katastrophenfreien Kerntechnik** im Hinblick auf dieses Kriterium realisiert werden kann.

Inhaltsverzeichnis

1. Stabile und instabile Systeme im Hinblick auf Korrosion	1
2. Möglichkeiten des Eindringens von Luft und Wasser	5
2.1 Eindringen von Luft.....	6
2.2 Eindringen von Wasser	10
3. Grundlagen und Reaktionsbereiche der Korrosion.....	13
3.1 Graphitkorrosion mit Luft.....	15
3.2 Graphitkorrosion mit Wasser	17
3.3 Ableitung von Reaktionsraten	18
4. Experimentelle Ergebnisse von Korrosionsuntersuchungen	19
4.1 Kinetische Experimente an der NOVA-Anlage zum Lufteinbruch.....	19
4.2 Kinetische Experimente an der VELUNA-Anlage zum Lufteinbruch	22
4.3 Vergleich der verschiedenen Ansätze	32
4.4 Experimente zur Kinetik der Wassergasreaktion.....	34
4.5. Begleitende Experimente	38
4.5.1 Messung der Gasdiffusion in Graphiten.....	38
4.5.2 Korrosionsversuche im chemischen Bereich.....	40
4.5.3 Korrosionsversuche im Grenzschichtdiffusionsbereich.....	41
5. Folgeerscheinungen der Korrosion.....	43
5.1 Aerosolbildung	43
5.1.1 Aerosolbildung bei der Korrosion mit Luftsauerstoff.....	44
5.1.2 Aerosolbildung bei der Korrosion mit Wasser	50
5.2 Brennelementschädigung	53
5.3 Bildung zündfähiger Gasgemische.....	56
5.3.1 Zündfähige Gasgemische durch Luftkorrosion	56
5.3.2 Zündfähige Gasgemische durch Wasserkorrosion.....	57
5.4 Schädigung der coated particles durch Luftkorrosion.....	59
5.5 Schädigung der coated particles durch Wasserdampf.....	59
5.5.1 Versuchsanordnung.....	61
5.5.2 Proben- und Versuchsdaten	61
5.5.3 Proben mit UCO-Kernen	66
5.5.4 Bewertung und Vergleich der Ergebnisse.....	68
5.5.5 Notwendige weitere Experimente	71
5.5.6 Zusammenfassung	73

6. Theoretische Modelle zur Beschreibung der Korrosionsvorgänge bei	
Störfällen	75
6.1 Behandlung von Korrosionseffekten in REACT-THERMIX	75
6.2 Behandlung von Korrosionseffekten in DURETH	77
6.3 Behandlung von Korrosionseffekten in TINTE	79
7. Untersuchungen zu extremen Luft- und Wassereinbruchstörfällen mit	
theoretischen Modellen	85
7.1 Validierung von DURETH anhand von VELUNA-Versuchen	85
7.2 Validierung des TINTE-Korrosionsmoduls an VELUNA-Versuchen	91
7.3 Störfallrechnungen mit REACT/THERMIX	96
7.4 Störfallrechnungen mit DURETH	103
8. Das Experiment NACOK als Nachweisexperiment zum	
Lufteinbruchstörfall	111
8.1 Zielsetzung des Experiments	111
8.2 Auslegung der Experimente	111
8.3 Experimentelles Programm	114
9. Keramische Beschichtung graphitischer Brennelement- und	
Reflektorstrukturen	117
9.1 Einleitung	117
9.2 Herstellungsverfahren der Schichten auf graphitischen Oberflächen	118
9.2.1 Verfahren der Fa. Hoechst-CeramTec	118
9.2.2 Verfahren der Fa. Schunk-Kohlenstofftechnik GmbH	119
9.2.3 Arbeiten zu Beschichtungen am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -	
technik an der RWTH Aachen	120
9.2.4 Arbeiten zu Beschichtungen durch die Arbeitsgruppe Prof. Schulten	
im Forschungszentrum Jülich	124
9.3 Ergebnisse der Korrosionstests an SiC-beschichteten Graphit-	
Probekörpern	126
9.3.1 Beschichtete Graphitkugeln der Fa. Hoechst-CeramTec	126
9.3.2 Beschichtete Graphitkugeln der Fa. Schunk-Kohlenstoff GmbH	127
9.3.3 Korrosionsergebnisse der am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -	
technik beschichteten Probekörper	128
9.3.4 Beschichtete Graphitkugeln der Arbeitsgruppe Prof. Schulten im	
Forschungszentrum Jülich	132
9.4 Zusammenfassung	134

10. Die Bedeutung des Primärkreiseinschlusses für die Sicherstellung der chemischen Stabilität	137
10.1 Möglichkeiten zur Sicherstellung der chemischen Stabilität	137
10.2 Korrosion an Brennelementen und Reflektoren bei verschiedenen Schäden am Primärkreiseinschluß	137
10.2.1 Leckstellen an Leitungen.....	139
10.2.2 Leckstellen an den Primärkreisbehältern	139
10.2.3 Auswirkungen der durch Lufteinbruch bewirkten Korrosion.....	140
10.2.4 Bewertung	141
11. Offene Fragen und notwendige Arbeiten	143
11.1 Weitere experimentelle Arbeiten zum Wassereinbruch.....	143
11.2 Weitere experimentelle Arbeiten zum Lufteinbruch	144
12. Literaturverzeichnis	145

1. Stabile und instabile Systeme im Hinblick auf Korrosion

(K. Kugeler)

Vor dem Hintergrund eines in der Welt ständig steigenden Primärenergiebedarfs ist die Frage zu klären, ob ein völliger Verzicht auf die Nutzung der Kernenergie einerseits möglich und andererseits überhaupt sinnvoll ist. Während in einigen Ländern wie Frankreich, Japan oder Korea die bestehenden Ausbauprogramme konsequent realisiert werden, ist in den USA wie auch in der BRD das Bild von einer fehlenden Akzeptanz dieser Technik in der Bevölkerung und in politischen Parteien geprägt. Gründe für die ablehnende Haltung sind zunächst schwere Störfälle, wie z. B. an einem Druckwasserreaktor in Three Mile Island im Jahre 1979 in den USA oder die Katastrophe in der RBMK-Anlage von Tschernobyl im Jahre 1986 in der Ukraine, die letztlich bewußt machen, daß schwere Unfälle trotz berechenbarer äußerst kleiner Eintrittswahrscheinlichkeiten doch auftreten können. Weitere wichtige Aspekte sind die sichere Endlagerung radioaktiven Abfalls und der mögliche Mißbrauch von Spaltstoffen für terroristische und militärische Zwecke.

Dennoch gibt es auch wesentliche Gesichtspunkte, die gegen einen Verzicht auf die Kernenergienutzung sprechen:

- Die spezifische CO₂-Emission pro Kopf und Jahr wird wegen der zu erwartenden Klimaprobleme voraussichtlich stark reduziert werden müssen, und zwar insbesondere in den derzeit extrem emittierenden Industriestaaten.
- Ein großtechnischer Einsatz der Kernfusion ist heute noch nicht absehbar. Die Energiewirtschaft wird noch lange Zeiträume auf diese Energiequelle warten müssen, so daß die energiewirtschaftlichen Entscheidungen der nächsten Jahrzehnte wohl ohne Berücksichtigung der Kernfusion zur Deckung des steigenden Primärenergiebedarfs getroffen werden müssen.
- Der Einsatz von Solarenergie scheint, so wünschenswert er unter den Gesichtspunkten des Umweltschutzes auch sein mag, für die nächsten Jahre kaum wirtschaftlich vertretbar zu sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn man die saisonale Speicherproblematik in die Bilanz mit einbezieht.

Daher ist zu erwarten, daß auf die Kerntechnik nicht verzichtet wird. Es muß jedoch eine neue Sicherheitsqualität realisiert werden. Dies gilt erst recht dann, wenn die Kernenergie in großem Umfang genutzt werden soll. Es ist also eine **nachweisbar katastrophenfrie Kerntechnik** zu realisieren. Diese Forderung ist erfüllt, wenn die radioaktiven Spaltprodukte bei allen denkbaren Unfällen praktisch vollständig innerhalb der Reaktoranlage

verbleiben [1]. Die extrem gute Zurückhaltung der Spaltprodukte muß für sämtliche Störfälle, die sich aus inneren Ursachen in der Anlage ableiten lassen, und für alle Störfälle, die aus Einwirkungen von außen wie z. B. ein Flugzeugabsturz, Erdbeben oder Gaswolkenexplosionen absehbar sind, gewährleistet sein. Die geforderte Rückhaltung ist dann erfüllt, wenn die Barrieren zur Rückhaltung der Spaltprodukte erhalten bleiben.

Die konsequenteste Realisierung einer katastrophenfreien Kerntechnik besteht in der Rückhaltung der Spaltprodukte bereits im Brennelement. Dazu müssen die in Abb. 1.1 aufgeführten vier Stabilitätskriterien erfüllt werden. Das System muß demnach **nuklear**, **thermisch**, **chemisch** und **mechanisch** stabil sein. Wenn diese Stabilitätsprinzipien nachgewiesen werden können, sind unmittelbar auch die sechs dargestellten Sicherheitsanforderungen erfüllt.

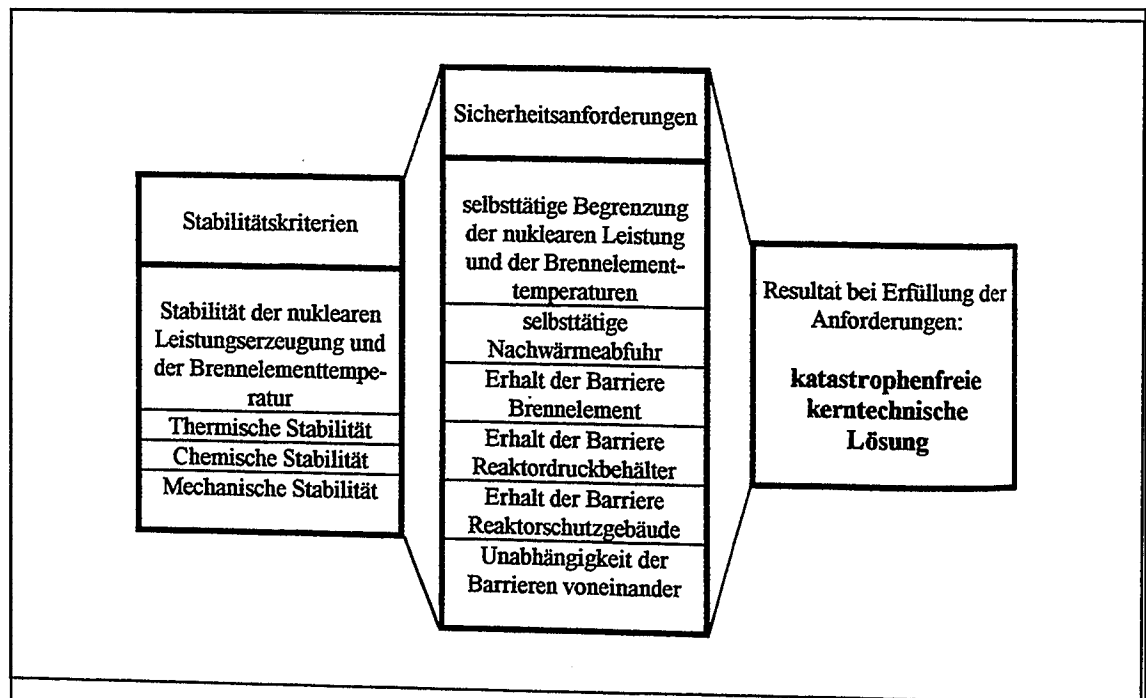


Abb. 1.1: Stabilitätskriterien und Anforderungen an Brennelemente und Core für Reaktoren mit Rückhaltung der Spaltprodukte in den Brennelementen [2]

Ein Reaktorsystem erfüllt die Bedingungen der Stabilität im Hinblick auf die Begrenzung der nuklearen Leistung, wenn eingebrachte Reaktivitätswerte durch negative Rückkoeffizienten selbsttätig kompensiert werden. Dann sind die Leistung und die Brennelementtemperaturen begrenzt, die Brennelemente bleiben intakt und die Freisetzung von Spaltprodukten ist vernachlässigbar gering. Thermische Stabilität bedeutet, daß die Nachwärme aus dem Reaktorcore allein durch die naturgesetzlich wirkenden Wärmetransportmechanismen Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Naturkonvektion ohne den Einsatz von Maschinen oder aktiven Maßnahmen abgeführt wird, ohne daß unzulässig hohe Temperaturen in den Brennelementen auftreten. Diese beiden Bedingungen müssen von der Reaktorkonzeption und der Auslegung erfüllt werden. Die Forderung nach chemischer Stabilität

verlangt eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit der im Core eingesetzten Materialien gegenüber den Betriebs- und Fremdmedien bei allen Störfällen wie z. B. Luft- und Wassereinbruch bei einem Hochtemperaturreaktor. Mechanische Stabilität wird erreicht, wenn Reaktordruckbehälter nicht katastrophal versagen kann und damit Coredeformationen zu unzulässigen Kritikalitäten führen könnten, ausgeschlossen werden [2].

Der vorliegende Bericht behandelt am Beispiel des Hochtemperaturreaktors die Probleme der chemischen Stabilität, die eine wichtige Grundlage zum Erhalt der Spaltproduktbrennelemente und auch zum Erhalt der mechanischen Integrität des Coreaufbaus ist. Wesentlichen Voraussetzungen dafür sind die Verwendung von Brennelementen, die korrosionsfest gegenüber Wasser, Dampf und Luft auch bei extremen Fremdmedienkonzentrationen sind, sowie der Einsatz eines berstsicheren Primärkreiseinschlusses, der das Eindringen sehr großer Mengen an Fremdmedien begrenzt. Beispiele für Reaktorsysteme, die die Forderung nach chemischer Stabilität nicht unter allen Umständen genügen, sind ein moderner Leichtwasserrreaktor, bei dem es in bestimmten Störfallsituationen zu heftigen chemischen Reaktionen der Brennelementhüllen aus Zirkon mit Wasserdampf kommen kann, andererseits aber auch ein Hochtemperaturreaktor nach heutigem Planungsstand, wo es bei einem Einbruch von Luft oder Wasser zu chemischen Reaktionen kommt, die die graphitischen Strukturen angreifen.

Nahezu der gesamte Corebereich eines Hochtemperaturreaktors besteht aus Graphit. Dieser Werkstoff bildete wegen seiner hervorragenden thermischen, mechanischen und nuklearenphysikalischen Eigenschaften in Verbindung mit dem Kühlmittel Helium die Basis für die Entwicklung dieses Reaktortyps. Den erwähnten Vorteilen steht allerdings der Nachteil einer nur schwachen Resistenz gegen oxidierende Medien gegenüber. Dieser Sachverhalt bedingt somit einen Teil des für einen Hochtemperaturreaktor spezifischen Störfallrisikos. Daher wurde diesem Problembereich in der Vergangenheit ganz besondere Aufmerksamkeit in zahlreichen Untersuchungen gewidmet und er wird noch Gegenstand weiterer zukünftiger Arbeiten sein.

Im folgenden wird zunächst der heutige Stand des Wissens hinsichtlich der Korrosionsproblematik dokumentiert, der in zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Verhalten eines Hochtemperaturreaktors bei einem Luft- oder Wassereinbruch erarbeitet wurde. Hierzu gehören Abschätzungen der eindringenden Luft- und Wassermengen, intensive Erforschung der Korrosionsvorgänge und Simulationen der Störfälle mit Rechenprogrammen. Schließlich sollen mögliche Maßnahmen zur Vermeidung von Brennelement- und Corezerstörungen durch Korrosionseffekte vorgestellt werden. Weiterhin werden die notwendigen Arbeiten erläutert, die zum Erreichen von chemischer Stabilität auch unter hypothetischen Störfallannahmen noch durchzuführen sind.

1. Stabile und instabile Systeme im Hinblick auf Korrosion

2. Möglichkeiten des Eindringens von Luft und Wasser

(J. Roes)

An den Primärkreislauf eines Hochtemperaturreaktors grenzt die Umgebungsluft, die bei Versagen der Primärkreisumschließung in das heiße graphitische Core gelangen kann. Beim Auftreten von größeren Leckagen kommt es zunächst zu einer Druckentlastung und zu einem Ausströmen des Kühlgases Helium. Dabei können je nach Größe und Ort der Beschädigungen Drucktransienten auftreten, die zu Belastungen von Coreeinbauten, Wärmeaustauschern und Isolationen führen. Es bildet sich eine Mischatmosphäre aus dem Helium und der im Gebäude vorhandenen Luft aus, wobei die im Kühlgas vorhandene, im Normalfall sehr geringe Aktivität in das Reaktorgebäude gelangen kann.

Das Eindringen von Luft aufgrund von Diffusionseffekten ist bei einer ansonsten stagnierenden Luftatmosphäre von untergeordneter sicherheitstechnischer Bedeutung, da der Umfang der damit verbundenen Korrosion vernachlässigt werden kann.

Auch ein massiver Lufteinbruch setzt zunächst eine Druckentlastung voraus und ist dann stark abhängig von besonderen Bedingungen wie Gebläsebetrieb sowie Art, Größe und Anordnung eventueller Leckagen, so daß es über einen längeren Zeitraum zu einem anhaltenden Lufteintrag z.B. durch Naturkonvektionsvorgänge kommen kann. Als mögliche Folgen eines solchen massiven, aufgrund seiner geringen Eintrittswahrscheinlichkeit zu den hypothetischen Störfällen gezählten **Lufteinbruchs** sind zu beachten:

- Korrosion der graphitischen Corestrukturen und der Brennelemente,
- Freilegung von Brennstoffpartikeln durch Korrosionsprozesse,
- Schädigung der freigelegten coated particles,
- zusätzliche Aufheizung der Corestrukturen durch exotherme Reaktionen,
- Beeinträchtigung der Festigkeit tragender Strukturen,
- Aerosolbildung,
- mögliche Bildung zündfähiger Gasgemische.

Der **Einbruch von Wasser** in den Kern eines Hochtemperaturreaktors wird im Gegensatz zum massiven Lufteinbruch im Rahmen der Genehmigungsverfahren als wichtiger Auslegungstörfall angesehen. So kann beispielsweise Wasser aus defekten Dampferzeugerrohren direkt durch den Deckenreflektor auf den Kugelhaufen tropfen, wenn der Dampferzeuger

oberhalb des Reaktorkerns angeordnet ist. Auch bei einem HTR-Konzept, bei dem sich der Dampferzeuger seitlich vom Reaktorkern befindet, kann wegen des im Sekundärkreislauf höheren Drucks Wasser in den Primärkreis und vom Gasstrom mitgerissen auch in die Kugelschüttung gelangen. Die Folgen von Wassereinbruchstörfällen können sein:

- Druckaufbau im Primärkreis durch Einspeisen von Dampf auf hohem Druckniveau, durch Verdampfung eingedrungenen Wassers und durch die nicht volumenbeständige endotherme Wassergasreaktion: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, $\Delta H = 118,5 \text{ kJ/mol}$,
- korrosionsbedingte Beeinträchtigung der Festigkeit tragender Corestrukturen,
- Einfluß von Wasserdampf auf die Spaltproduktfreisetzung aus den Brennelementen,
- Bildung zündfähiger Gasgemische und mögliche Aerosolbildung,
- Reaktivitätssteigerung durch die zusätzliche Moderationswirkung des Wassers.

2.1 Eindringen von Luft

Der Einbruch großer Luftmengen in den Primärkreis setzt das Vorhandensein großer Luftmengen außerhalb des Reaktordruckbehälters voraus, was nicht a priori gegeben ist. Da das Volumen der Reaktorhalle einer HTR-Modulanlage rund 2000 m³ beträgt, könnte mit dieser Luftmenge je nach Umsatzgrad zu Kohlendioxid bzw. einem Gemisch aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid etwa 225 bis 450 kg Graphit umgesetzt werden. Mit der gesamten Luftmenge im Reaktorgebäude, die etwa 50000 m³ beträgt, könnten etwa 5,6 bis maximal 11 t Graphit abgebrannt werden. Zum Vergleich sei angemerkt, daß die 360000 kugelförmigen Brennelemente eines HTR-Modul eine Graphitmasse von etwa 70 t darstellen. Hinzu kommen erhebliche Mengen an Graphit und Kohlestein für die Kerneinbauten. Hieraus ist ersichtlich, daß der korrosionsbedingte Umsatz eines großen Anteils des im Reaktorkern befindlichen Graphits nicht nur entsprechend angeordnete Öffnungen in der Primärkreisumschließung, sondern auch eventuell noch einen Luftzutritt in das Reaktorgebäude voraussetzt.

Die Umsatzgeschwindigkeit von Luftsauerstoff mit den graphitischen Materialien im Reaktorkern ist bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von weniger als 600 °C erheblich. Daher wird sich der gesamte Luftsauerstoff umsetzen, der nach einem Störfall in den Reaktorkern eindringen kann. Somit ist die Kenntnis der einströmenden Luftmenge für alle theoretischen und experimentellen Untersuchungen zum Lufteinbruch, insbesondere für die unterstöchiometrisch ablaufenden Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen eine der grundlegenden Ausgangsgrößen.

Die treibende Kraft einer freien Konvektionsströmung ist die Auftriebskraft, die durch die Randbedingungen hinsichtlich des Drucks, z.B. durch die geodätischen Höhen des Ein- und des Ausströmquerschnitts, und durch die Dichte des Fluides im System entlang des betrachteten Stromfadens bestimmt wird. Der Massenstrom stellt sich also bei vorgegebener Strömungsgeometrie aufgrund der beispielsweise durch die zugeführte Wärmeleistung geprägten Fluidichten derart ein, daß ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Auftrieb und dem beim Durchströmen auftretenden Widerstand besteht. Eine sehr umfassende und grundlegende Darstellung dieser Zusammenhänge befindet sich in [3].

Der Einfluß von so wichtigen Störfallparametern wie dem Temperaturprofil und die Größe der Leckagen läßt sich bereits mit Hilfe eines einfachen Strömungssystems gut abschätzen. Dafür ist in [4] eine umfangreiche Parameterstudie auf der Basis eines einfachen, eindimensionalen, stationären Programmsystems durchgeführt worden. Damit kann eine beliebige Strömungsgeometrie durch eine Reihenschaltung eindimensionaler strömungstechnischer Bauteile abgebildet werden. Die Modellierung läßt auch geometrisch ausgedehnte Gebilde zu, da eine Aufteilung des Massenstroms in parallele, gleichartige Elemente möglich ist. Bauteile, die eine große Stromfadenlänge aufweisen, können wiederum in Unterlemente zerlegt werden, um die Änderung der Stoffdaten entlang des Strömungsweges zu erfassen. Jedem Bauelement bzw. jedem Unterlement werden noch die Zustandsgrößen des strömenden Fluides zugeordnet, so daß nun iterativ der Massenstrom ermittelt werden kann, indem der Auftrieb mit dem Druckverlust beim Durchströmen der Bauteile verglichen wird.

In diesem Fall soll also ein zylinderförmiges System mit einem Durchmesser von 3 m bestehend aus Bodenreflektor, Kugelschüttung und Deckenreflektor mit je einer großen unteren und oberen Lecköffnung betrachtet werden. Sodann wird hier unterstellt, daß sich Luft mit einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 1013 mbar außerhalb des Systems befindet. Desweiteren wird angenommen, daß das gesamte Strömungssystem eine konstante Innentemperatur aufweist und keine chemischen Reaktionen bei der Durchströmung stattfinden.

In Abb. 2.1 ist der Verlauf des Konvektionsluftmassenstroms bei Variation der Systeminnentemperatur dargestellt. Der Massenstrom steigt demnach nicht stetig mit der Innentemperatur und damit auch zunehmendem Auftrieb an, sondern weist ein ausgeprägtes Maximum von etwa 0,8 kg/s bei einer relativ niedrigen Innentemperatur von ca. 270 °C auf. Neben der Dichte des Fluides spielen auch andere temperaturabhängige Stoffgrößen wie die kinematische Zähigkeit ν eine ganz wichtige Rolle. Während bei Flüssigkeiten ν bekanntlich mit zunehmender Temperatur absinkt, steigt sie demgegenüber bei Gasen an. Dadurch kommt es bei Gasen und großen Aufheizspannen zu einem ganz anderen Konvektionsverhalten als bei Flüssigkeiten. Während dort der Massenstrom monoton mit der eingebrachten

Heizleistung und damit auch steigenden Temperaturerhöhung ansteigt, wächst der sich einstellende Massenstrom eines Gases nur bis zum Erreichen einer bestimmten kritischen Temperaturerhöhung an. Der Reibungswiderstand nimmt mit steigendem Temperaturniveau stark zu, während der Auftriebszuwachs entsprechend dem Dichteverhalten immer schwächer wird. Daher steigt bei zunächst kleinen Temperaturerhöhungen der Konvektionsmassenstrom kontinuierlich an, wobei das Wachstum mit zunehmender Innentemperatur durch die beschriebenen Effekte gebremst wird, ganz zum Stillstand kommt und schließlich bei noch stärkerer Aufheizung wieder abnimmt [3].

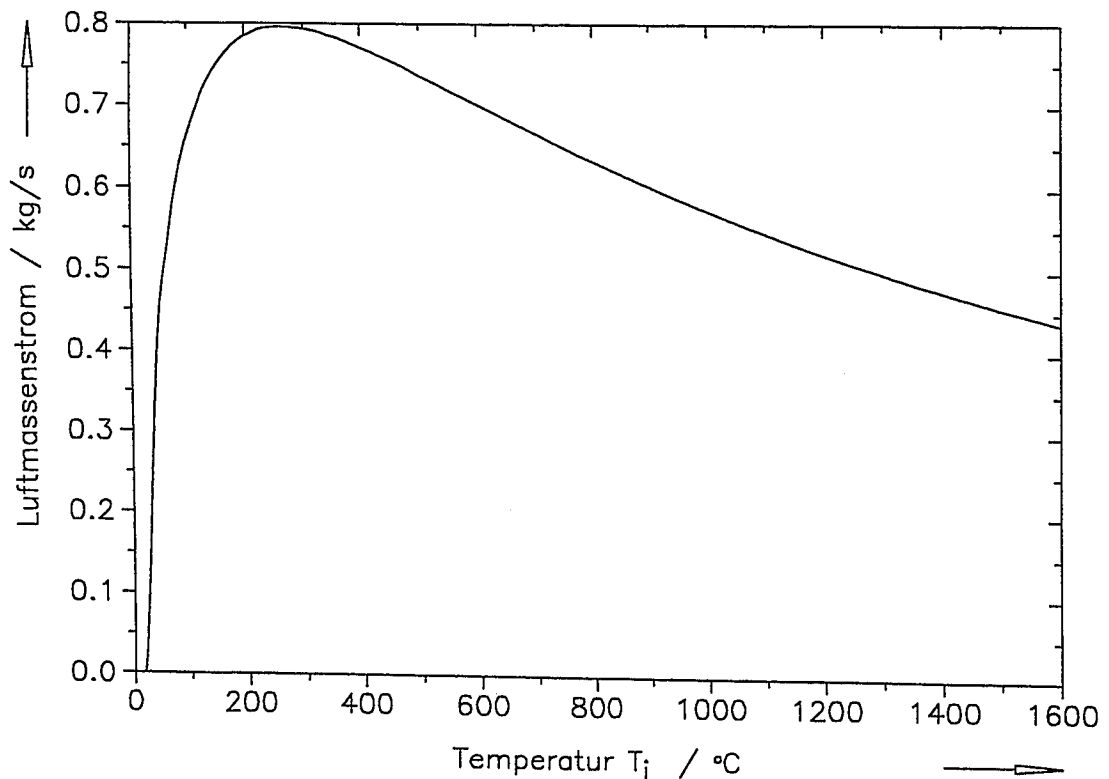


Abb. 2.1: Konvektionsluftmassenstrom als Funktion der Systeminnentemperatur [4]

Bei den Rechnungen tragen die Staudruckverluste beim Ein- und Ausströmen wegen der angenommenen großen Leckquerschnitte praktisch nicht zum Gesamtdruckverlust bei. Es treten nur dann an diesen Stellen nennenswerte Druckverluste auf, wenn die Strömungsgeschwindigkeit im Öffnungsquerschnitt sehr hoch wird, die Leckage also einen relativ kleinen Durchmesser aufweist. Um diesen Effekt zu veranschaulichen ist in Abb. 2.2 der Luftmassenstrom durch das oben beschriebene einfache Strömungssystem als Funktion der Leckdurchmesser unterhalb des Bodenreflektors d_u für verschiedene Leckdurchmesser oberhalb des Deckenreflektors d_o dargestellt. Man erkennt, daß der maximal mögliche Massenstrom dann durch den kleineren Leckdurchmesser signifikant begrenzt wird, wenn die Leckage einen Durchmesser von weniger als 0,3 m hat, wenn also weniger als ein Prozent der Corequerschnittsfläche durch die Leckage freigelegt wird.

Die hier beschriebenen einfachen Abschätzungen setzen das Vorhandensein unbegrenzter Luftmengen bei 20 °C und 1013 mbar voraus. Eine solche Betrachtung ist bezüglich des berechneten Massenstroms als konservativ anzusehen, da so der maximal mögliche Konvektionsstrom berechnet wird. Zum einen wird die Lufttemperatur in der Primärzelle sicher oberhalb von 20 °C zwischen der Oberflächentemperatur des Reaktordruckbehälters und der Temperatur der Primärzellenwandung liegen, zum anderen wird die Mischung der im Reaktorgebäude ursprünglich vorhandenen Luft mit dem ausgeströmten Helium nicht berücksichtigt. Beide Effekte führen zu einer Abnahme des Auftriebs und damit auch zu einer Absenkung des Konvektionsmassenstroms.

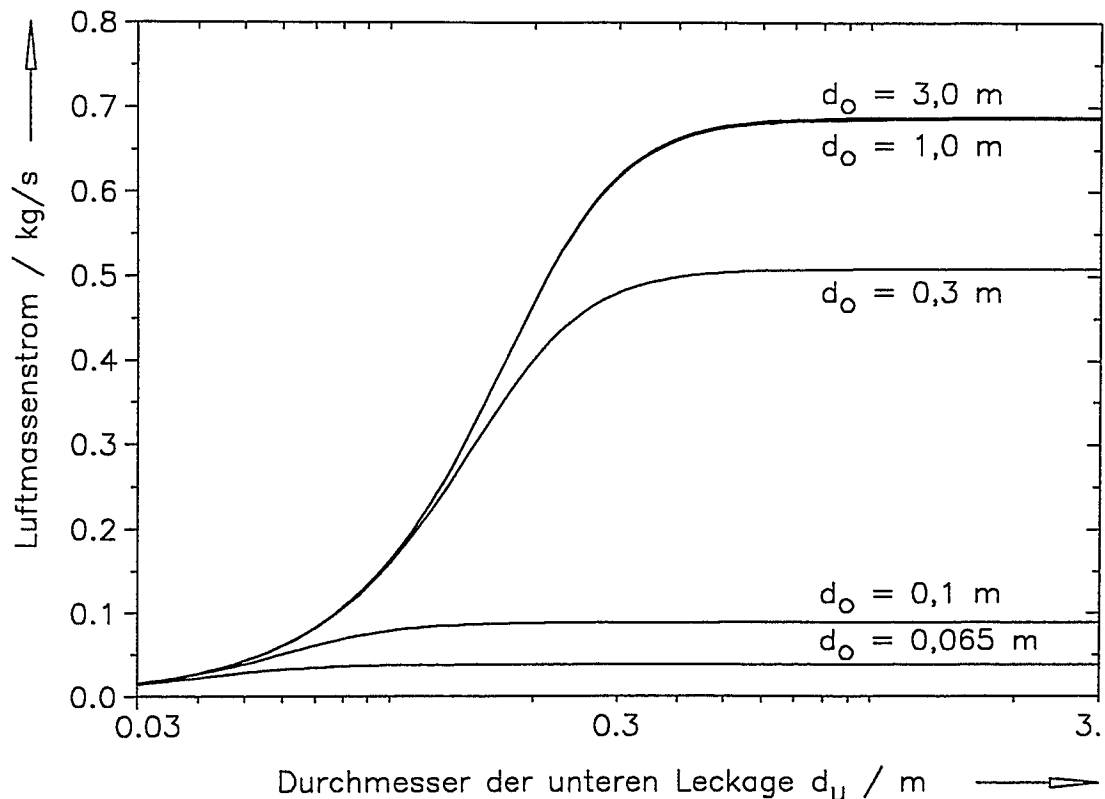


Abb. 2.2: Konvektionsluftmassenstrom als Funktion des unteren Leckdurchmessers [4]

Dabei ist nicht nur die Durchströmung eines Kanals mit einer unteren und einer oberen Öffnung sowie einer gegenüber der Umgebung erhöhten Innentemperatur möglich, sondern es ist auch die Durchströmung eines Systems mit Eintritts- und Austrittsöffnung auf der gleichen geodätischen Höhe vorstellbar. Denkbare Leckageanordnungen an der Primärkreisumschließung, die zu einem massiven Luftenbruch durch Naturkonvektionsphänomene führen könnten, und dabei auf einer geodätischen Höhe liegen, sind in Abb. 2.3 schematisch dargestellt.

Von diesen Störfallszenarien wird insbesondere der postulierte Bruch des Verbindungsdruckbehälters eines HTR-Modul derzeit intensiv untersucht. Dabei würde der Reaktor-

Heizleistung und damit auch steigenden Temperaturerhöhung ansteigt, wächst der sich einstellende Massenstrom eines Gases nur bis zum Erreichen einer bestimmten kritischen Temperaturerhöhung an. Der Reibungswiderstand nimmt mit steigendem Temperaturniveau stark zu, während der Auftriebszuwachs entsprechend dem Dichteverhalten immer schwächer wird. Daher steigt bei zunächst kleinen Temperaturerhöhungen der Konvektionsmassenstrom kontinuierlich an, wobei das Wachstum mit zunehmender Innentemperatur durch die beschriebenen Effekte gebremst wird, ganz zum Stillstand kommt und schließlich bei noch stärkerer Aufheizung wieder abnimmt [3].

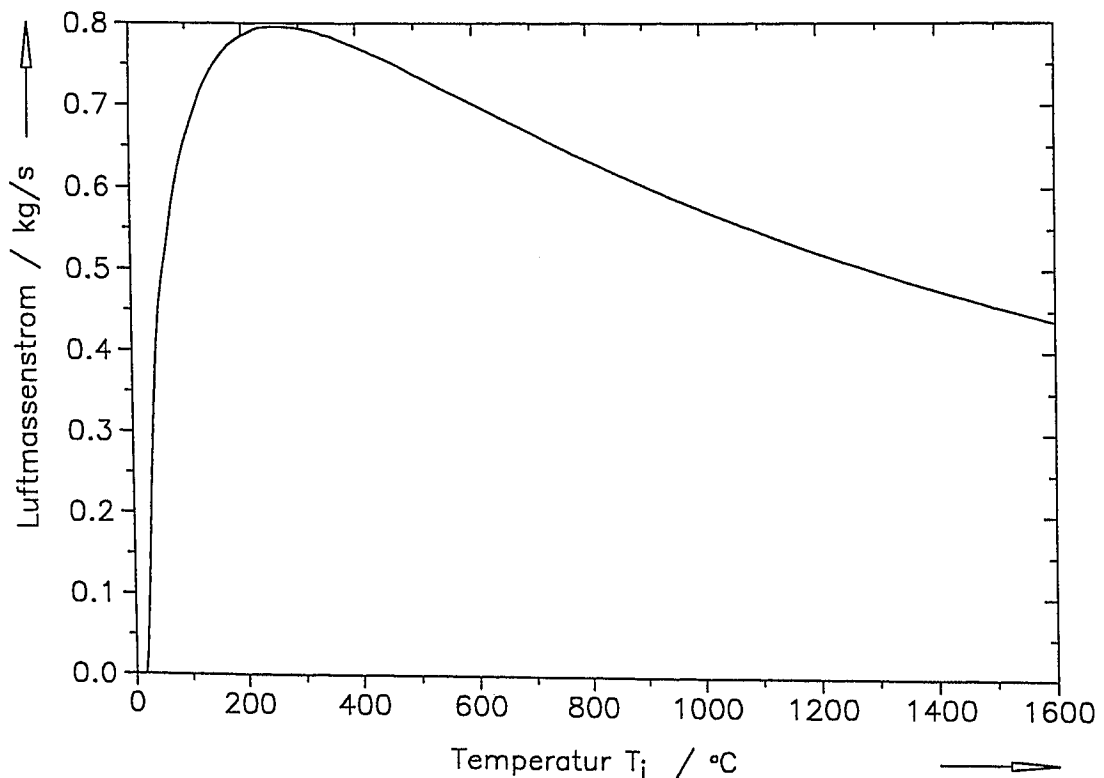


Abb. 2.1: Konvektionsluftmassenstrom als Funktion der Systeminnentemperatur [4]

Bei den Rechnungen tragen die Staudruckverluste beim Ein- und Ausströmen wegen der angenommenen großen Leckquerschnitte praktisch nicht zum Gesamtdruckverlust bei. Es treten nur dann an diesen Stellen nennenswerte Druckverluste auf, wenn die Strömungsgeschwindigkeit im Öffnungsquerschnitt sehr hoch wird, die Leckage also einen relativ kleinen Durchmesser aufweist. Um diesen Effekt zu veranschaulichen ist in Abb. 2.2 der Luftmassenstrom durch das oben beschriebene einfache Strömungssystem als Funktion der Leckdurchmesser unterhalb des Bodenreflektors d_u für verschiedene Leckdurchmesser oberhalb des Deckenreflektors d_o dargestellt. Man erkennt, daß der maximal mögliche Massenstrom dann durch den kleineren Leckdurchmesser signifikant begrenzt wird, wenn die Leckage einen Durchmesser von weniger als 0,3 m hat, wenn also weniger als ein Prozent der Corequerschnittsfläche durch die Leckage freigelegt wird.

Die hier beschriebenen einfachen Abschätzungen setzen das Vorhandensein unbegrenzter Luftmengen bei 20 °C und 1013 mbar voraus. Eine solche Betrachtung ist bezüglich des berechneten Massenstroms als konservativ anzusehen, da so der maximal mögliche Konvektionsstrom berechnet wird. Zum einen wird die Lufttemperatur in der Primärzelle sicher oberhalb von 20 °C zwischen der Oberflächentemperatur des Reaktordruckbehälters und der Temperatur der Primärzellenwandung liegen, zum anderen wird die Mischung der im Reaktorgebäude ursprünglich vorhandenen Luft mit dem ausgeströmten Helium nicht berücksichtigt. Beide Effekte führen zu einer Abnahme des Auftriebs und damit auch zu einer Absenkung des Konvektionsmassenstroms.

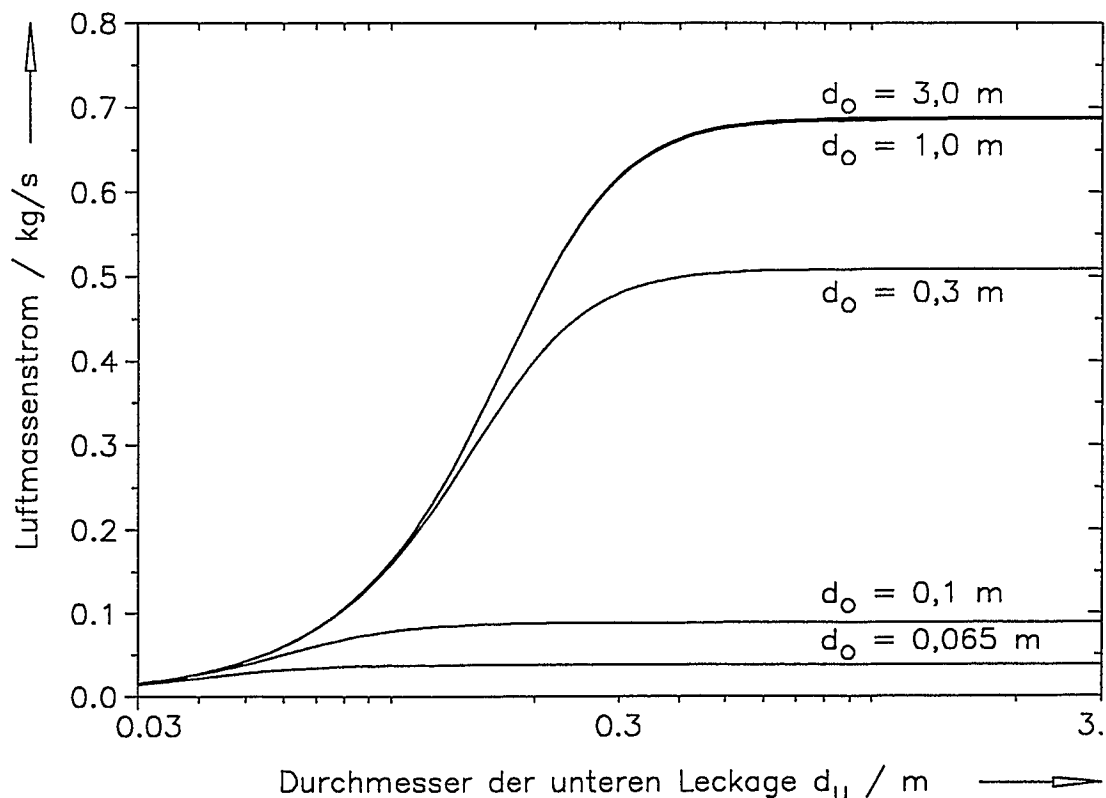


Abb. 2.2: Konvektionsluftmassenstrom als Funktion des unteren Leckdurchmessers [4]

Dabei ist nicht nur die Durchströmung eines Kanals mit einer unteren und einer oberen Öffnung sowie einer gegenüber der Umgebung erhöhten Innentemperatur möglich, sondern es ist auch die Durchströmung eines Systems mit Eintritts- und Austrittsöffnung auf der gleichen geodätischen Höhe vorstellbar. Denkbare Leckageanordnungen an der Primärkreisumschließung, die zu einem massiven Luftenbruch durch Naturkonvektionsphänomene führen könnten, und dabei auf einer geodätischen Höhe liegen, sind in Abb. 2.3 schematisch dargestellt.

Von diesen Störfallszenarien wird insbesondere der postulierte Bruch des Verbindungsdruckbehälters eines HTR-Modul derzeit intensiv untersucht. Dabei würde der Reaktor-

druckbehälter vom Dampferzeugerdruckbehälter getrennt. Nach der schnellen Druckentlastung des Primärkreises ist der Reaktordruckbehälter zunächst mit stagnierendem Helium gefüllt, welches sich aufgrund der Nachwärmeproduktion aufheizt und dabei langsam sowohl aus der Heißgas- als auch aus der ringförmigen Kaltgasleitung ausströmt. Da Helium eine wesentlich geringere Dichte aufweist als Luft, kann sich im oberen Bereich des Reaktors eine Art Heliumpolster ausbilden, das den Naturzug durch das System zunächst behindert. Durch Diffusionseffekte, möglicherweise überlagert durch interne Naturkonvektionsphänomene, wird sich die eindringende Luft mit dem Helium vermischen. Schließlich kommt es dann zeitlich verzögert zum Einsatz des Konvektionsmassenstroms [5].

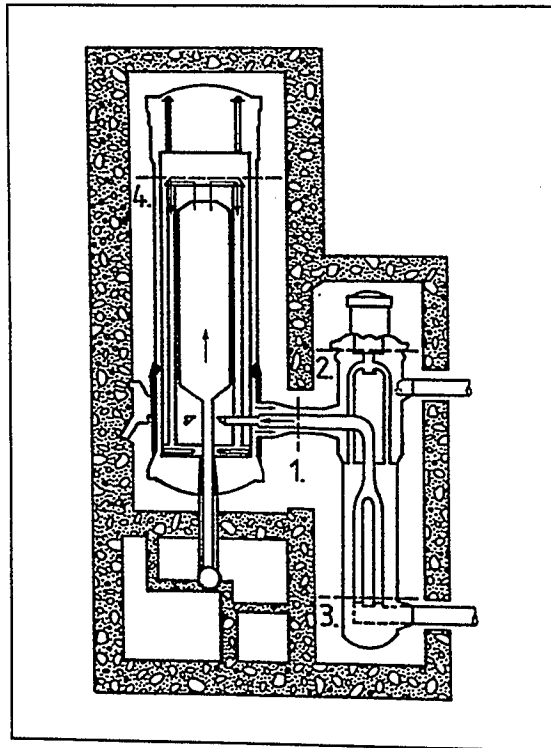


Abb. 2.3:

Denkbare Leckageorte auf einer geodätischen Höhe

1. Bruch des Verbindungsdruckbehälters
2. Leck am Primärkreislaufgebläse
3. Leck am Dampferzeugerdruckbehälter
4. Leck über dem Deckenreflektor

2.2 Eindringen von Wasser

Grundsätzlich können Wassereinbrüche in das Primärsystem eines Hochtemperaturreaktors nicht ausgeschlossen werden, solange ein Wasser-Dampf-Kreislauf zur Stromerzeugung oder zur Wärmeauskopplung Verwendung findet. Das Wasser kann durch Leckagen an einzelnen Dampferzeugerrohren, an der Frischdampfleitung oder an der Speisewasserleitung ins Core gelangen, es können aber auch Kombinationen der genannten Rohrbrüche auftreten. Da durch das Eindringen von Wasser das Moderationsverhältnis in solcher Weise geändert werden kann, daß Reaktivitätssteigerungen im Core möglich sind, und weil bei den Reaktionen mit den heißen graphitischen Corestrukturen Wassergas entstehen kann, wird diesen Effekten bei der Auslegung von Hochtemperaturen große Aufmerksamkeit geschenkt. Durch aktive Maßnahmen wie Schließen von Armaturen und Druckentlasten oder

Entleeren des Dampferzeugers sowie die Ausnutzung inhärenter Eigenschaften sollen die Auswirkungen großer Wassereinbrüche so gering wie möglich gehalten werden. So kann beispielsweise durch spezielle geometrische Gestaltung das Eindringen von Wasser bzw. Dampf minimiert oder zumindest erschwert werden. Beim HTR-Modul wurde aus diesem Grund der Dampferzeuger seitlich unterhalb des Reaktorkerns angeordnet, damit bei einem Dampferzeugerrohrbruch das Wasser nicht unmittelbar in den graphitischen Corebereich gelangen kann.

Im allgemeinen wird nach der Feststellung von Rohrreißern durch Feuchtemessung, Drucksteigerung, Neutronenflußänderungen oder auch Gebläsestromänderungen der Reaktor zunächst abgeschaltet. Die Wasserversorgung wird unterbrochen und der defekte Loop wird mit Hilfe der Feuchtemessung festgestellt. Bei einem bestimmten Störfalldruck, der in der Regel etwa 20 % oberhalb des Drucks im Normalbetrieb liegt, öffnen Überdrucksicherungen und das Dampf/Helium-Gemisch wird in Mischkondensatoren eingeblasen, wo der Dampf kondensiert. Je nach Auslegung der Überdrucksicherung liegt der Druck im Primärkreis danach bei Betriebsdruck oder in der Nähe des Umgebungsdrucks. Durch die Nachwärmeabfuhrreinrichtungen wird der Reaktor anschließend so weit abgekühlt, daß die Korrosionsprozesse nur noch sehr langsam ablaufen.

Die Vorgänge bei einem Wassereinbruch hängen sehr stark von den geometrischen und thermodynamischen Gegebenheiten im Reaktorsystem, dem Betriebszustand der Anlage bei Störfalleintritt, der Funktion der vorhandenen Sicherheitssysteme und natürlich den aufgetretenen Leckagen ab. Diese Randbedingungen bestimmen in komplexer Weise die eindringenden Mengen und den Zustand des Wassers in Form von Dampf oder Flüssigkeitstropfen und die Verteilung und Ausbreitung des Wassers im Primärkreislauf. Um fundierte Aussagen über das Verhalten einer bestimmten Anlage bei einem Wassereinbruch machen zu können, sind also jeweils systematische Störfallablaufanalysen für ein bestimmtes Reaktorsystem erforderlich und für die gebauten bzw. geplanten HTR-Anlagen auch durchgeführt worden. Dazu wird die Eintrittswahrscheinlichkeit eines Ereignisses abgeschätzt, um den Störfall in den Auslegungs- oder aber in den hypothetischen Bereich einzuordnen. Außerdem müssen diejenigen Störfallabläufe identifiziert werden, die zu den stärksten Beanspruchungen der Komponenten führen. Diese Vorgehensweise führt letztlich zu umfangreichen Risikoanalysen, die jeweils für die zu untersuchende Anlage erstellt werden müssen, und die sich auch mit Ereignisabläufen befassen, bei denen die Auslegungsgrenzen überschritten werden und Sicherheitssysteme versagen [6, 7, 8].

Dies soll im folgenden am Beispiel der sicherheitstechnischen Untersuchung des HTR-Moduls [8] verdeutlicht werden. Von den Vorgängen, die ein Wassereinbruch in den Primärkreislauf auslöst, wird der Druckaufbau als einer der wesentlichsten angesehen, da er zum

Ansprechen der Druckbegrenzungsventile und damit zum Öffnen des Primärkreislaufs führen kann. Zum Druckaufbau tragen die Menge des eindringenden Dampfes, die Umsetzung von Wasser zu Wasserdampf und die thermische Expansion des Gases infolge der Unterbrechung der Zwangskühlung bei. Die Menge des einbrechenden Dampfes hängt u.a. von der Größe und der Lage des Dampferzeugerlecks ab. Als ein besonders intensiv untersuchter Auslegungstörfall gilt der Abriß eines einzelnen Dampferzeugerrohres mit der Freigabe des doppelten Rohrquerschnitts. Zusätzlich wird auch der hypothetische Fall betrachtet, daß alle Dampferzeugerrohre auf der Überhitzerseite abreißen.

Untersucht wird zunächst ein Schaden an einem Einzelrohr, wobei man zwischen zwei Phasen unterscheidet. Die erste Phase reicht vom Auftreten des Lecks bis zur Absperrung des Dampferzeugers und wird bestimmt von der Reaktionszeit des Feuchtedetektionssystems, die hier zu 12 s angenommen wurde. Die zweite Phase umfaßt den Zeitraum der sekundärseitigen Druckentlastung des Dampferzeugers auf das Druckniveau des Primärkreislaufs und beträgt etwa 15 s. Die in diesen beiden Phasen eindringende Wassermenge beläuft sich im ungünstigsten Fall auf etwa 500 kg, bei Versagen der speisewasserseitigen Entlastung kann das Leck gar zu einer vollständigen Entleerung des Dampferzeugers in den Primärkreislauf führen. Dann treten etwa 4,4 t Wasser in den Primärkreislauf, ca. 95 % davon in flüssiger Form.

Als Fazit der Untersuchungen wurde in [8] festgehalten, daß bei diesen relativ kleinen risikorelevanten Leckgrößen der Druckanstieg durch Wasserdampf alleine nicht ausreicht, das Druckbegrenzungsventil bei 66 bar zum Ansprechen zu bringen. Es muß also der Druckaufbau durch thermische Expansion und Wassergasproduktion hinzukommen, was einen Ausfall der Gasreinigungsanlage voraussetzt. In diesem Fall reicht das Druckbegrenzungsventil aus, um den Druckaufbau im Primärkreislauf abzufangen. Erst beim Versagen auch des Druckbegrenzungsventils käme es zum Ansprechen der Überdrucksicherung und damit zu einer ungefilterten Ableitung des abströmenden Gases. Alle weiteren Untersuchungen wurden auf den wahrscheinlichsten Fall der ordnungsgemäßen Funktion des Dampferzeuger-Druckentlastungssystems beschränkt, wobei eine maximale Einbruchsmenge von 600 kg angesetzt wurde, um alle denkbaren Schäden an einem Einzelrohr abzudecken.

Betrachtet man dagegen den Abriss aller Heizrohre auf der Frischdampfseite, so wird im wahrscheinlichsten Fall die Einstörmrate von anfänglich etwa 350 kg/s auf 1kg/s nach einer Minute abfallen und sich dann stabilisieren. Dieser Wert wird bestimmt von der Restbeheizung des Dampferzeugers beim Auslaufen des Gebläses bei offener Gebläseabsperrklappe. Beim Ansprechen des Sicherheitsventils durchläuft der Primärkreisdruck nach 20 s ein Maximum und fällt dann wieder ab, ansonsten könnte der Prüfdruck des Reaktordruckbehälters von 77 bar kurzzeitig überschritten werden [8].

3. Grundlagen und Reaktionsbereiche der Korrosion

(R. Moormann, J. Roes)

Bei der Betrachtung von Störfällen, die mit einem Luft- oder Wassereintrich einhergehen, kommt den chemischen Reaktionen des heißen Graphits mit den eingedrungenen Medien eine wichtige Rolle zu. Die Graphitkorrosion ist ein komplexer Vorgang, bei der homogene und heterogene Reaktionen simultan ablaufen. Während bei homogenen Reaktionen die Reaktionspartner in einer Phase vorliegen und die chemische Umsetzung über das gesamte betrachtete Volumen verteilt stattfinden kann, laufen heterogene Reaktionen dagegen an Oberflächen ab und die Reaktionspartner liegen in unterschiedlichen Phasen vor. Im Fall der Graphitkorrosion stellt die Graphitoberfläche die Phasengrenzfläche dar, an der diese Reaktionen ablaufen.

Bei heterogenen Reaktionen an festen Oberflächen ist neben der eigentlichen chemischen Umsetzung noch zusätzlich der Stofftransport der gasförmigen Reaktanden zur Phasengrenzfläche und der Abtransport der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone von Bedeutung. Bei porösen Materialien, zu denen auch Graphit gezählt werden kann, muß als weiterer Teilprozeß die Porendiffusion und damit eine Korrosion auch an inneren Oberflächen berücksichtigt werden. Dem diffusivem Stofftransport kann sich noch ein konvektiver Transport z.B. aufgrund nicht volumenbeständiger chemischer Reaktionen überlagern.

Das Zusammenwirken dieser Teilprozesse bestimmt die Geschwindigkeit des gesamten Reaktionsumsatzes. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Umsetzungen übersteigt die der Stofftransportprozesse bei weitem. Im Bereich niedriger Temperaturen sind daher die chemischen Umsetzungen und im Bereich höherer Temperaturen der Stofftransport für die Reaktionsrate bestimmend. Es hat sich im einschlägigen Schrifttum eingebürgert, die Temperaturbereiche jeweils nach dem in diesem Intervall umsatzbestimmenden langsamsten Teilprozeß zu bezeichnen.

- **Bereich I (Chemischer Bereich):** Die chemischen Reaktionen verlaufen so langsam, daß Stofftransportprozesse vernachlässigt werden können. Die Konzentration der gasförmigen Reaktanden ist im porösen Gefüge nahezu gleich der Konzentration im Gasstrom. Die Korrosion erfolgt näherungsweise homogen im gesamten Feststoff und führt daher zu einer Abnahme der Dichte und der Festigkeit des Materials.
- **Bereich II (Porendiffusionsbereich):** In dem sich anschließenden Temperaturbereich sind die Transportvorgänge im Porengefüge gegenüber der chemischen Reaktion nicht mehr vernachlässigbar, d.h. Porendiffusion und chemische Reaktion bestimmen nun gemeinsam die Gesamtumsatzrate. Der Einfluß des Stofftransportes führt zu einem ausge-

prägen Konzentrationsprofil der reagierenden Gase im Gefüge und damit auch zu einem Abbrand- und Dichteprofil im Graphitkörper.

- **Bereich III** (Grenzschichtdiffusionsbereich): Bei hohen Temperaturen findet die Reaktion unmittelbar an der äußeren Oberfläche statt. Die chemische Umsetzung läuft dabei so schnell ab, daß alle die Graphitoberfläche erreichenden Moleküle des Reaktanden dort sofort reagieren und nicht mehr bis in das Porengefüge gelangen. Die Gesamtumsatzrate wird nun fast ausschließlich durch die äußeren Stofftransportvorgänge aus der Anströmung zur Graphitoberfläche bestimmt.

Dem qualitativen Arrheniusdiagramm in Abb. 3.1 kann beispielhaft diese Temperaturabhängigkeit der drei Bereiche entnommen werden. In den Intervallen ist die Abhängigkeit der Reaktionsrate von Einflußgrößen wie Partialdruck der reagierenden Gase, Gesamtdruck, Abbrandzustand, Feststoffdimension oder Reynoldszahl sehr unterschiedlich, so daß die Übergänge nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den genannten Einflußgrößen bestimmt werden.

Im allgemeinen sind die Korrosionsraten im chemischen Bereich so niedrig, daß sie im Rahmen von Störfallbetrachtungen und den dabei interessierenden Zeiträumen keine Rolle spielen. Die Reaktionsraten im Grenzschichtdiffusionsbereich sind durch die Stoffübergangsgesetze bestimmt und damit weitgehend materialunabhängig. Eine sorgfältige Untersuchung erfordert insbesondere der Porendiffusionsbereich, da eine exakte Beschreibung der Kinetik bei der kombinierten Behandlung der Porendiffusion und der chemischen Prozesse bislang nur sehr bedingt möglich ist. Daher werden zur Charakterisierung stark vereinfachende Modelle verwendet.

Hingewiesen sei noch darauf, daß sich katalytische Effekte im chemischen Bereich am stärksten auswirken, im ausschließlich vom Stoffübergang bestimmten Grenzschichtdiffusionsbereich jedoch kaum noch von Bedeutung sind. Gleiches gilt für Bestrahlungseffekte, im chemischen Bereich kann es durch Katalysatoren zu erheblichen Ratensteigerungen kommen, wie z.B. die Cs-Katalyse der vollständigen Verbrennung und die Katalyse von Übergangselementen bei der heterogenen Wassergas-Reaktion zeigen.

Bezüglich der Bestrahlung ist zwischen bestrahlungsinduzierten chemischen Reaktionen und der die Korrosion beeinflussenden bestrahlungsbedingten Strukturänderungen wie die Erhöhung oder auch Verminderung der Fehlstellenanzahl im Gefüge des Graphits zu unterscheiden. Die im folgenden beschriebenen Versuche zur Korrosion mit Luftsauerstoff sind jedoch alle an unbestrahlten Graphiten durchgeführt worden, da ein signifikanter Bestrahlungseinfluß im Porendiffusionsbereich nicht festgestellt werden konnte.

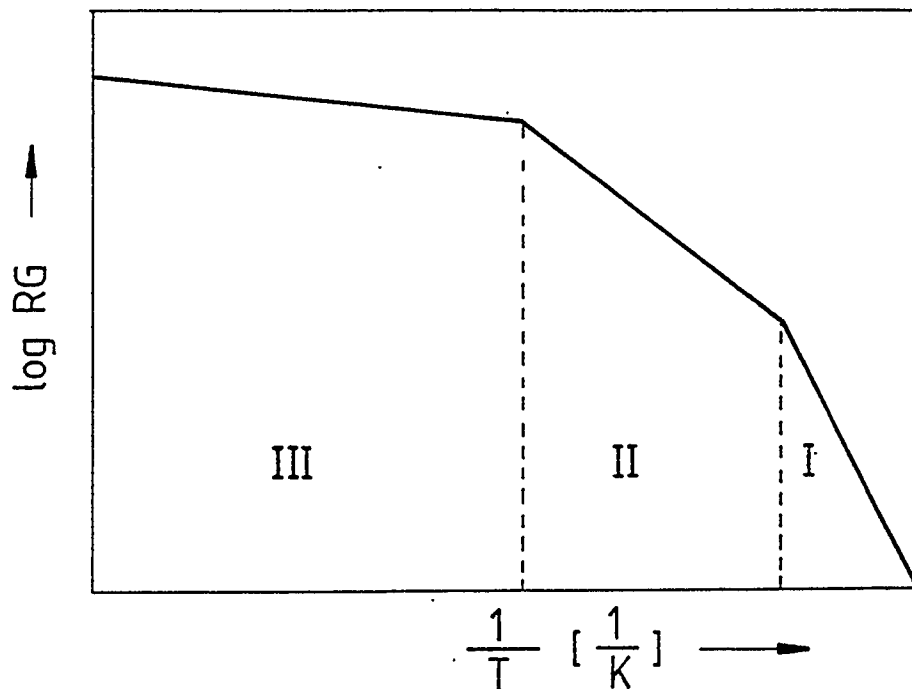


Abb. 3.1: Arrheniusdiagramm mit den Korrosionsbereichen heterogener Reaktionen

Zur Beschreibung des Korrosionsprozesses werden einfach zu handhabende Reaktionsratenbeziehungen benötigt, die den Umsatz in Abhängigkeit der wichtigsten Parameter Temperatur, Gaszusammensetzung und Strömungszustand berechenbar machen. Im Gegensatz zur Kinetik homogener Gasreaktionen, bei denen man die umgesetzte Stoffmenge oder Masse häufig auf das gegebene Volumen bezieht, wird bei heterogenen Reaktionen die umgesetzte Feststoffmasse zumeist auf die reagierende Oberfläche A bezogen:

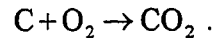
$$R = -\frac{1}{A} \frac{\partial m}{\partial t}$$

Dabei hat es sich eingebürgert, zur Beschreibung dieser Korrosionsvorgänge die ursprünglich vor Korrosionsbeginn vorliegende äußere Oberfläche A_0 zu verwenden, da die im porösen Gefüge tatsächlich genutzte Oberfläche in der Praxis nicht meßbar ist und die jeweils noch vorhandene äußere Oberfläche kontinuierlich abnimmt. Diese vereinfachende Vorgehensweise zur Bestimmung von Reaktionsraten ist für kleine Gewichtsverluste ausreichend.

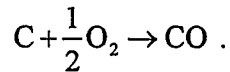
3.1 Graphitkorrosion mit Luft

Die Kenntnisse über den Ablauf der Reaktionen bei der Korrosion von reinem Kohlenstoff mit graphitischem Gefüge und Luftsauerstoff sind weit vorangeschritten. In [9] werden vier grundsätzliche Möglichkeiten für den Mechanismus der Kohlenstoffkorrosion mit Luft formuliert.

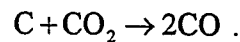
- Vollständige Verbrennung von Graphit mit Luftsauerstoff ($\Delta H = -393,52 \text{ kJ / mol}$):



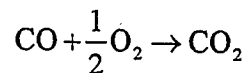
- Partielle Oxidation von Graphit mit Luftsauerstoff ($\Delta H = -110,53 \text{ kJ / mol}$):



- Vergasung von Graphit mit dem bei der Verbrennung entstandenen Kohlendioxid nach der Boudouard-Reaktion ($\Delta H = 172,46 \text{ kJ / mol}$):



- Das bei der Verbrennung bzw. bei der Vergasung entstandene Kohlenmonoxid kann, sofern noch Sauerstoff im Reaktionsgas vorhanden ist, durch die homogene Reaktion



mit $\Delta H = -282,99 \text{ kJ / mol}$ im Gasfilm in der Nähe der Graphitoberfläche zu Kohlenmonoxid nachverbrannt werden.

Nach diesem einfachen Modell läuft die Korrosion von Kohlenstoff über drei heterogene Reaktionen sowie über eine nachgeschaltete homogene Reaktion in der Grenzschicht ab. Bei niedrigen Temperaturen laufen überwiegend die vollständige Verbrennung unter Bildung von Kohlendioxid und die partielle Oxidation mit Entstehung von Kohlenmonoxid an der Phasengrenze mit anschließender Nachverbrennung zu Kohlendioxid ab. Bei hohen Temperaturen stellt sich dagegen ein anderer, zweistufiger Reaktionsmechanismus mit der Vergasung von Kohlendioxid an der Graphitoberfläche und anschließender Nachverbrennung des Kohlenmonoxid mit Sauerstoff in der Gasphase, so daß unabhängig vom jeweiligen Reaktionsschema im hier interessierenden Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1200 °C Kohlendioxid das wichtigste Reaktionsprodukt ist.

In [10] wurde festgestellt, daß Spuren von Wasserdampf die homogene Nachverbrennung des Kohlenmonoxids stark katalysieren. Daher kann vereinfachend angenommen werden, daß bei einem Lufterbruchstörfall aufgrund der in der Umgebungsluft immer vorhandenen Luftfeuchtigkeit, die zur Katalyse ausreichend Wasserdampf bereitstellt, das Kohlenmonoxid unmittelbar in der Nähe der Graphitoberfläche zu Kohlendioxid umgesetzt wird.

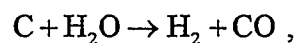
Daher treten bei der konvektiven Durchströmung des Reaktorcores Sauerstoff und Kohlenmonoxid praktisch nicht gemeinsam in der Reaktionsgasphase auf. Die axialen Partialdruckprofile überschneiden sich somit kaum und der Korrosionsvorgang kann stark ver-

einfach als zunächst vollständige Verbrennung von Graphit zu Kohlendioxid aufgefaßt werden, an die sich dann bei entsprechend hohen Temperaturen im weiteren Strömungsverlauf eine Vergasung des Graphits nach der Boudouard-Reaktion anschließt.

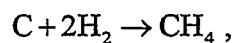
3.2 Graphitkorrosion mit Wasser

Bei der Korrosion von Graphit mit Wasser treten folgende heterogenen und homogenen Reaktionen simultan auf:

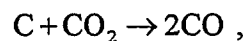
- Heterogene Wassergas-Reaktion ($\Delta H = 119 \text{ kJ / mol}$):



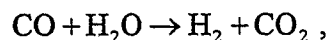
- Hydrierende Vergasung ($\Delta H = -84 \text{ kJ / mol}$):



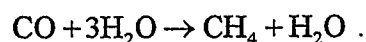
- Vergasung von Graphit nach der Boudouard-Reaktion ($\Delta H = 172,46 \text{ kJ / mol}$):



- Homogene Wassergasreaktion ($\Delta H = -42 \text{ kJ / mol}$):



- Homogene Methanisierung ($\Delta H = -206 \text{ kJ / mol}$):



Die wichtigste der aufgeführten Reaktionsgleichungen bei Wassereinbruchstörfällen in ein HTR-Core ist die heterogene Wassergasreaktion, weil die Produkte dieser Reaktion teilweise Edukte der weiteren Reaktionen sind. Die homogenen Reaktionen sind eine Folge der heterogenen Reaktionen, da Kohlenmonoxid durch die Boudouard-Reaktion und die Wassergas-Reaktion entsteht. In dieser Aufzählung sind einige weitere, strahleninduzierte Reaktionen nicht enthalten.

Die Umsatzrate des Graphits mit Wasser hängt von verschiedenen Faktoren ab. Von besonderer Bedeutung sind die Temperatur, der Wasserdampfpartialdruck, der Gesamtdruck, die Werkstoffeigenschaften des Graphits mit möglichen Verunreinigungen, die sowohl reaktionsfördernd oder auch hemmend wirken können, und auch der Einfluß der Spaltprodukte. Zur Zeit gibt es keine geschlossene Beschreibung der Graphitkorrosion mit Wasser, die alle diese Einflüsse erfaßt.

3.3 Ableitung von Reaktionsraten

Bei der Ableitung von Reaktionsraten werden im allgemeinen theoretisch hergeleitete Gleichungsstrukturen an experimentell gewonnene Meßdaten, wie in Kap. 4 noch näher erläutert, angepaßt. Prinzipiell sind dabei folgende Ansätze zur Ermittlung von Reaktionsraten denkbar.

- Die experimentellen Daten zur Stoffübertragung, Porendiffusion und zur chemischen Reaktion werden separat ermittelt und dann rechnerisch zu einer Reaktionsrate zusammengefaßt. Dieser Weg wird beispielsweise in dem amerikanischen Code OXIDE beschrieben. Theoretisch stellt eine solche Vorgehensweise wohl die genaueste Beschreibung der ablaufenden Vorgänge dar. In der praktischen Anwendung jedoch bestehen zur Zeit noch unüberwindliche Hindernisse, da z.B. ein abgesichertes Rechenmodell zur Berücksichtigung der Abbrandabhängigkeit der reaktiven Oberfläche bzw. der Porendiffusion nicht existiert. Außerdem sind größere Extrapolationen beispielsweise bei der Temperatur erforderlich. Ein wesentlicher Nachteil liegt darüber hinaus in der Tatsache, daß die Auswirkungen unvermeidbarer Fehler und Ungenauigkeiten bei der Beschreibung der Einzeleffekte auf die letztlich interessierende Reaktionsrate und damit auf das Zusammenwirken der Vorgänge ganz erheblich sein können.
- Die Kinetik wird im chemischen Bereich und im Porendiffusionsbereich gemessen, d.h. die Porendiffusion und die chemischen Elementarprozesse werden nicht separat, sondern zusammen bestimmt. Die Reaktionsrate wird dann anschließend durch Kombination dieser Raten mit dem äußeren Stoffübergang ermittelt. Nachteilig ist hier, daß bestimmte Effekte wie der transiente Reaktionsratenverlauf bei Temperaturänderung nicht exakt erfaßbar sind. Dem steht der Vorteil einer größeren Nähe der experimentellen Bedingungen zu den Störfallbedingungen gegenüber. Diese Philosophie liegt den NOVA-Experimenten zugrunde. Hier wird unter isothermen Versuchsbedingungen die Reaktionsrate im chemischen Bereich und im Porendiffusionsbereich bestimmt.
- Die integrale Rate wird in Abhängigkeit der wesentlichen Störfallparameter Temperatur, Gaszusammensetzung und auch der Strömungsbedingungen ermittelt. Sowohl die Vorteile als auch die Nachteile dieser Vorgehensweise entsprechen dabei dem oben genannten Vorgehen in verstärkter Form. Während die Einzeleffekte damit wohl nur noch unzureichend beschrieben werden können, werden die Störfallbedingungen einschließlich der Strömungsbedingungen und damit das Zusammenwirken der Einzeleffekte im Experiment realitätsnah modelliert. Dieses Verfahren ist bei den Experimenten an der Universität -GH- Duisburg angewendet worden. Die Versuche sind im Temperaturintervall von 600 °C bis 1200 °C und damit ausgehend vom chemischen Korrosionsbereich bis in den Grenzschichtdiffusionsbereich durchgeführt worden.

4. Experimentelle Ergebnisse von Korrosionsuntersuchungen

(W. Katscher, R. Moormann, J. Roes)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zu Luft- und Wassereinbruchstörfällen sind zahlreiche Experimente zur Graphitkorrosion durchgeführt worden. Die hier vorgestellten Ergebnisse entstammen zum einen den Arbeiten im damaligen Institut für Nukleare Sicherheitsforschung des Forschungszentrums Jülich und zum anderen den Tätigkeiten im Fachgebiet Energietechnik der Universität -GH- Duisburg. Weitere Untersuchungen sind in [11] zusammengetragen.

Schwerpunkt der hier vorgestellten Untersuchungen war die Ermittlung reaktionskinetischer Daten zur Berechnung von Reaktionsraten, die in großen Rechenprogrammen zur Simulation von Störfällen mit Graphitkorrosion benötigt werden. Gegenstand der Experimente waren vor allem Matrixmaterialien für die Brennelemente sowie Graphite für Coreinbauten der deutschen HTR-Entwicklungen, aber auch japanische und amerikanische Graphitsorten.

4.1 Kinetische Experimente an der NOVA-Anlage zum Luftenbruch

Für reaktionskinetische Experimente im Porendiffusionsbereich standen hinsichtlich der Untersuchungen zum Luftenbruch die Niederdruck-Oxidations-Versuchsanlage (NOVA) zur Verfügung. Das wesentliche Merkmal der Anlage war die Verwendung von rohrförmigen Graphitproben mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einem äußeren Durchmesser von 14 mm mit konischen Enden, von denen mehrere in der Meßstrecke zu einem Rohr zusammengesteckt und zwischen zwei Elektroden angeordnet wurden. Sie wurden im direkten Stromdurchgang (Widerstandsheizung) auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, die an der Mantellinie mit Spektralpyrometern gemessen wurde.

Das nach Erreichen der Versuchstemperatur im geschlossenen Kreislauf geführte Korrosionsgas war eine O_2/He -Mischung, die bei einem Gesamtdruck von 1,5 bar durch das Graphitrohr geleitet wurde und so die Probe an der Innenseite korrodierte. Die Sauerstoffkonzentration wurde in einem Bereich zwischen 1 und 10 Vol.-% variiert. Die Abnahme der Sauerstoffkonzentration und die Zunahme der Produktgaskonzentration, die mit einem Massenspektrometer gemessen wurden, dienten als Basis für die Herleitung reaktionskinetischer Daten. Mehrfache Versuchswiederholung an einem Graphitrohr erlaubte die Ermittlung der Abbrandabhängigkeit der Reaktionsrate. Der Temperaturbereich der Experimente überdeckte dabei etwa 650 °C bis 970 °C.

Der Versuchsaufbau, Methoden und Ergebnisse sind ausführlich in [12, 13, 14] beschrieben, in deren Literaturverzeichnissen auch zahlreiche weiterführende Literatur aufgelistet ist. Aus den Versuchsergebnissen wurden Hinshelwood-Langmuir-ähnliche Korrelationen bzw. Vergleichsfaktoren abgeleitet, wie sie in Tab. 4.1 für einige Graphitsorten zusammengestellt sind. Wie die rechte Spalte zeigt, sind mittlere Reaktionsratenunterschiede um bis zu einem Faktor 6 zu verzeichnen.

Tab. 4.1: Kinetikformeln der Graphit/Sauerstoff-Reaktion [14]

GRA- PHITMA- TERIAL	GÜLTIGER TEMPE- RATUR- BEREICH	REAKTIONSRATE	REAKTIONSRATEN IM VERGLEICH ZU V483T _M
		$[mg_c \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	
	[K]	T in K p_{O_2} in Pa = Sauerstoffpartialdruck an der Feststoffoberfläche gültig für: Graphitabbbrand $\rightarrow \infty$ O_2 /He Mischungen $p_{ges} = 1.5 \text{ bar} = 150000 \text{ Pa}$	
A3-3	970 - 1170	$RG = \frac{45.59 \exp\left(\frac{-15370}{T}\right) p_{O_2}}{1 + 0.037 p_{O_2}^{0.5}}$	$RG \cong 0.53 RG_{V483T_M}$
A3-27	970 - 1170	$RG = \frac{1.337 \exp\left(\frac{-11196}{T}\right) p_{O_2}}{1 + 0.0366 p_{O_2}^{0.5}}$	$RG \cong 0.75 RG_{V483T_M}$
V483T _M	970 - 1170	$RG = 33. \exp\left(\frac{-15840}{T}\right) p_{O_2}$	
V483T _K	970 - 1170		$RG \cong 0.88 RG_{V483T_M}$
ASR-1RS	970 - 1170		$RG \cong 0.88 RG_{V483T_M}$
ASR-1RG	970 - 1120		$RG \cong 1.8 RG_{V483T_M}$
ATR-2E	970 - 1120		$RG \cong 2.8 RG_{V483T_M}$

Ebenfalls an mit Sauerstoff korrodierten Graphiten wurden nach dem o.g. Verfahren durch schrittweises Ausdrehen von 5 mm langen Probenscheiben Dichtepprofile ermittelt [15], wie es schematisch im oberen Teil der Abb. 4.1 dargestellt ist. Durch lokale Erosion an der korrodierten Oberfläche war die Probenbohrung in einigen Fällen unrund. Durch vorsichtiges Ausdrehen mußte hier erst ein erster Radius gefunden werden, bei dem die Zylindrizität wieder hergestellt war und auf dem die Auswertung aufbauen konnte. Das Auswerteverfahren, die Definitionen und die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Zum Vergleich der Dichtepprofile wurde eine Funktion $y = 1 - \exp(-Ax)$ gewählt, die an die gemessenen Profile angepaßt wurde. Als Ausgangsradius für die Eindringtiefe wurde dann der Punkt 0 gewählt, der den Koordinatenursprung der obigen Funktion bildet.

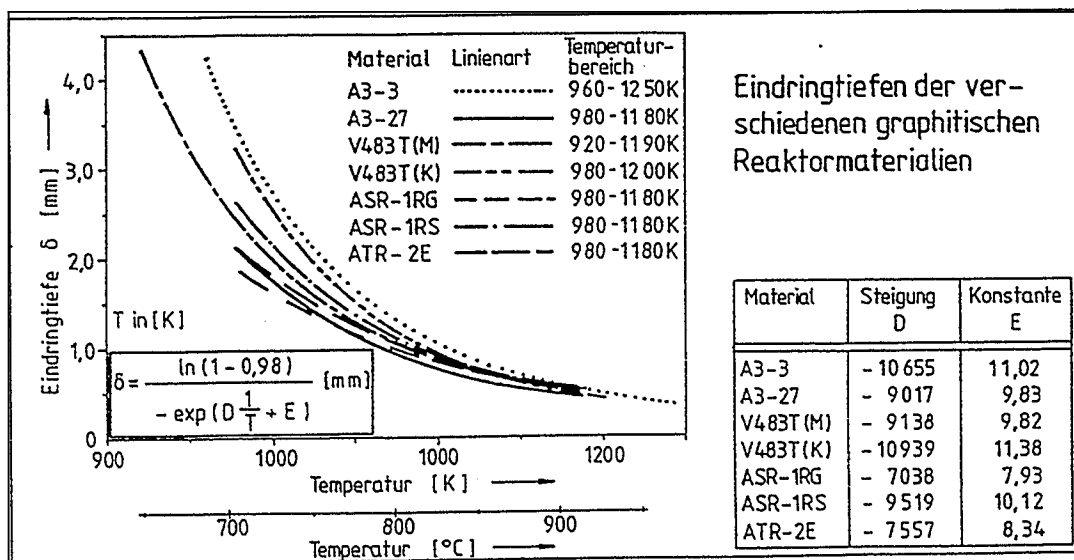
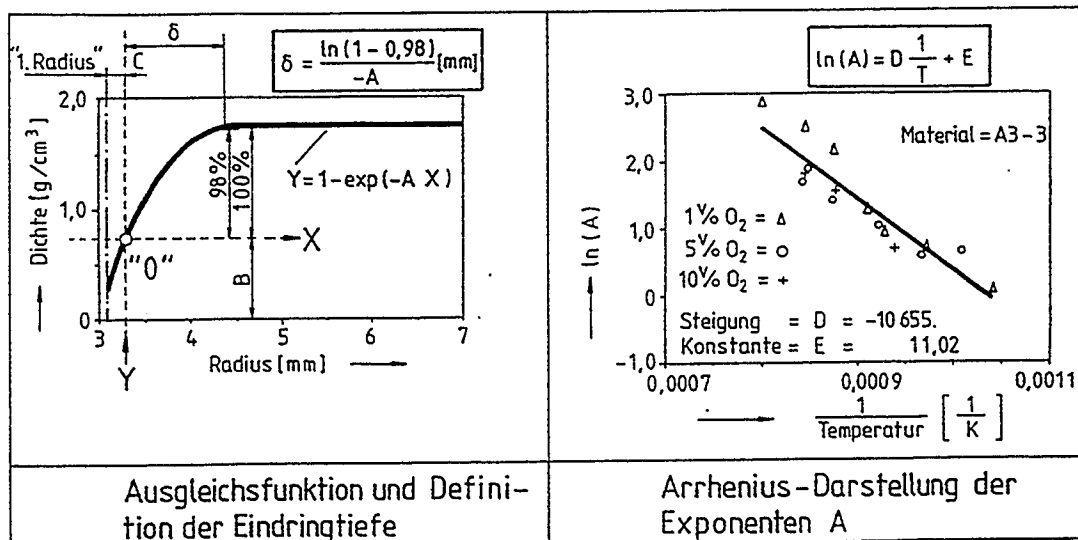
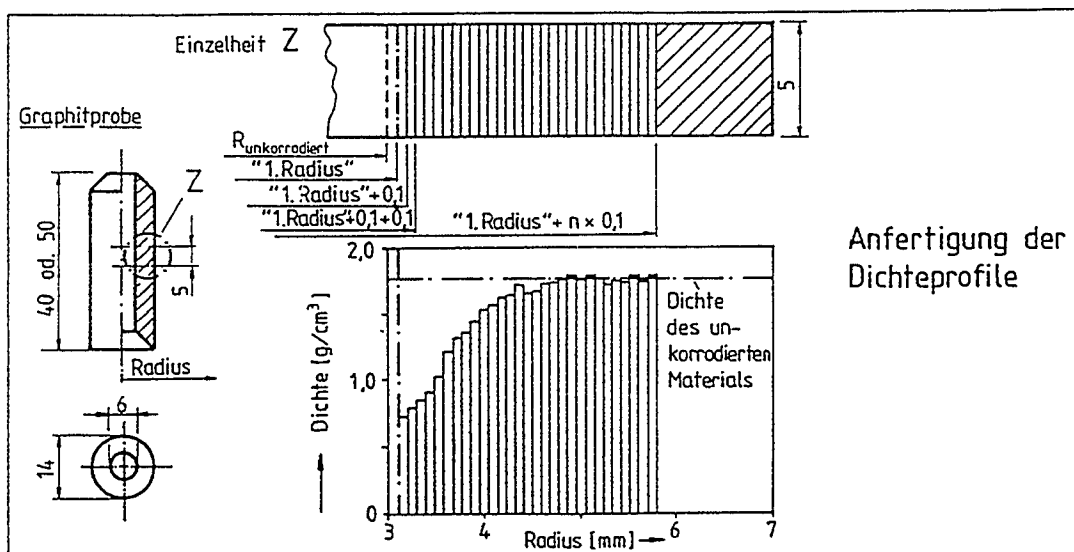


Abb. 4.1: Dichtepprofile und Eindringtiefen des Korrosionsangriffs [15]

Die Eindringtiefe δ , definiert als Radiendifferenz zwischen dem Punkt 0 und dem Radius, bei dem mehr als 98 % der Ursprungsdichte erreicht sind, enthält also nicht die Radiendifferenz zwischen dem ersten Radius und dem Punkt 0. Dies ist von untergeordneter Bedeutung, da diese Differenz bei allen untersuchten Proben unterhalb von 0,6 mm blieb. Die Eindringtiefen sind im unteren Diagramm für die verschiedenen korrodierten Materialien temperaturabhängig dargestellt. Sie gelten im gesamten Sauerstoffpartialdruckbereich der kinetischen Experimente, da ein signifikanter Einfluß des O_2 -Partialdrucks auf die Eindringtiefe nicht gefunden wurde [15].

4.2 Kinetische Experimente an der VELUNA-Anlage zum Lufteinbruch

Neben den oben angeführten experimentellen Untersuchungen [11, 12, 13, 14] sind an der Universität -GH- Duisburg ebenfalls Versuchsreihen zur Graphitkorrosion mit Luftsauerstoff und auch zur Graphitvergasung mit Kohlendioxid durchgeführt worden [4, 16]. Diesen Experimenten lag das Bestreben zugrunde, die Korrosion bei möglichst realitätsnahen Bedingungen ablaufen zu lassen. Dazu wurde in den Versuchsständen jeweils ein kleiner Ausschnitt des realen Reaktorcores nachgebildet.

Im Experiment wurden diese Reaktorausschnitte dann Korrosionsbedingungen ausgesetzt, wie sie auch bei einem hypothetischen Lufteinbruch auftreten können. Da ein solcher Störfall immer eine Druckentlastung voraussetzt, sind die Experimente bei Umgebungsdruck durchgeführt worden. Der Korrosionsvorgang hängt von der Temperatur der graphitischen Strukturelemente, dem Korrosionsfortschritt und den Zustandsgrößen des Reaktionsgases ab. In ganz entscheidendem Maße sind aber auch die Art des verwendeten Graphits sowie die Strömungsbedingungen infolge der geometrischen Gegebenheiten, die den Stofftransport des gasförmigen Reaktanden zu den graphitischen Oberflächen maßgeblich beeinflussen, von Bedeutung. Hier sind insbesondere der Durchmesser der kugelförmigen Brennelemente, der Aufbau des Cores als statistische Kugelschüttung und auch Form, Abmessung und Anordnung der Gasdurchtritte im Bodenreflektor von Bedeutung.

Die Korrosionsversuche sind im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1200 °C durchgeführt worden. Der Naturkonvektionsmassenstrom \dot{m}_{Luft} bei der Durchströmung des Reaktorkerns wird durch den Druckverlust, der sich in den einzelnen Reaktorkomponenten abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit einstellt, begrenzt. Um die Korrosionsuntersuchungen bei realistischen Strömungsbedingungen durchführen zu können, sind die im Experiment verwendeten Massenstromdichten daher von berechneten Konvektionsmassenströmen abgeleitet worden. Durch Einführen einer fiktiven Größe, der Normgeschwindigkeit

v_{Norm} lässt sich die Strömungsgeschwindigkeit dabei unabhängig von den Zustandsgrößen der einströmenden Luft bzw. des Reaktionsgases angeben. Diese Normgeschwindigkeit stellt sich per definitionem bei der Durchströmung des freien Corequerschnitts $A_{Core, frei}$ bzw. des freien Bodenreflektorquerschnitts $A_{BR, frei}$ mit Luft von $T_{norm} = 0 \text{ °C}$ bei einem Druck von $p_{norm} = 1,01325 \text{ bar}$ und mit einer Zusammensetzung von 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff ein:

$$v_{Norm} = \frac{\dot{m}_{Luft}}{\rho_{Luft, Norm} \cdot A_{i, frei}}$$

Es wurden drei Referenzmassenströme und damit drei Normgeschwindigkeiten für die Experimente ausgewählt, die in der Tab. 4.2 für die Kugelschüttung und den Bodenreflektor zusammengestellt sind.

Tab. 4.2: Gegenüberstellung der ausgewählten Normgeschwindigkeiten

	HTR-Modul \dot{m}_{Luft}	Kugelpackung v_{Norm}	Bodenreflektor v_{Norm}
Referenz 1	0,11 kg/s	0,012 m/s	-
Referenz 2	0,21 kg/s	0,023 m/s	0,198 m/s
Referenz 3	0,42 kg/s	0,046 m/s	0,384 m/s

Zur realitätsnahen Modellierung der Kugelschüttung im Experiment gehört die Verwendung von Graphitkugeln, die im Durchmesser und auch bezüglich des Aufbaus aus A 3-3-Graphit den Originalbrennelementen entsprechen. Dies gewährleistet die richtige Nachbildung des einzelnen Brennelementes. Durch eine speziell ausgebildete Kugelpackung wird ein konstanter Lückengrad erreicht, der dem mittleren Lückengrad einer unendlich ausgedehnten, statistischen Kugelschüttung entspricht. Zur Untersuchung des Korrosionsgeschehens im Bodenreflektorbereich wird in analoger Weise verfahren, indem aus dem Originalwerkstoff ASR-1RS ein Ausschnitt des oberen Bereichs des HTR-Modul-Bodenreflektors nachgebildet wird.

Während der experimentellen Arbeiten sind eine Reihe von Versuchsständen aufgebaut worden, von denen an dieser Stelle exemplarisch die VELUNA-Versuchsanlage beschrieben werden soll. Im wesentlichen besteht der Versuchsaufbau, der in Abb. 4.2 dargestellt ist, aus einer Luftbefeuchtungsstrecke zur definierten Befeuchtung der eingespeisten trockenen synthetischen Luft, einem von außen elektrisch zu beheizenden Versuchsbehälter zur Auf-

nahme des nachgebildeten graphitischen Reaktorausschnittes und dem Gaskühler. Anschließend wird das Reaktionsgas durch einen Staubfilter bzw. eine Staubbmessung geleitet, wobei ein Teilstrom einer kontinuierlich arbeitenden Gasanalysestation zur Messung der Gaszusammensetzung zugeführt wird, während der Hauptstrom den Laborraum durch einen Kamin verläßt.

Der Versuchsbehälter selbst besteht aus einem metallischen Innenbehälter aus hitzebeständigem Stahl mit einem quadratischen Querschnitt (Kantenlänge 240 mm). Zur Stabilisierung und zur Erhöhung der Standsicherheit wird dieser quadratische Querschnitt von einem Rohr mit 360 mm Durchmesser aus dem gleichen hitzebeständigen Material umgeben. Im quadratischen Innenteil wird der Reaktorausschnitt, z.B. eine Kugelpackung aufgebaut. Der Innenbehälter ist in fünf Schüsse unterteilt, der Untere weist eine Höhe von 900 mm auf, die anderen jeweils 700 mm, so daß sich insgesamt eine Höhe von 3700 mm ergibt. Das untere Innenbehälterelement ist auf eine 8 mm starke Bodenplatte geschweißt. Darauf liegt eine weitere Stahlplatte, die mit 25 Bohrungen von unterschiedlichen Durchmessern versehen ist und für eine gleichmäßige Verteilung der eingespeisten Luft im Versuchsquerschnitt sorgt.

Unter der Bodenplatte sind zur Isolierung vier Lagen Feuerleichtsteine angeordnet. Durch das Bodenblech werden zur Temperaturmessung in den unteren acht Kugellagen auch entsprechend acht NiCrNi-Thermoelemente eingeführt. Über der gesamten Höhe wird für 15 weitere Thermoelemente auf der Außenseite des quadratischen Innenteils ein Kanal geführt. Von diesem Kanal aus können die Thermoelemente in verschiedenen Höhen in die Kugelpackung eingebracht werden, so daß das axiale Temperaturprofil an insgesamt 23 Meßstellen aufgenommen werden kann.

Zur Analyse des Reaktionsablaufes des Graphits mit der eingespeisten Luft und zur Einstellung reproduzierbarer Versuchsbedingungen sind an den entsprechenden Stellen Meßpunkte zur Druck- und Temperaturmessung sowie zur Bestimmung der Massenströme angebracht. Die Temperaturmessung erfolgt unter Verwendung von NiCrNi-Thermoelementen, wie sie auch im Versuchsbehälter zur Ermittlung des Graphittemperaturprofils eingesetzt werden. Die Massenströme der eingespeisten, definiert befeuchteten Luft sowie des freigesetzten Reaktionsgases werden mit Hilfe von Schwebekörperdurchflußmessern bestimmt.

Da das feuchte Reaktionsgas vor dem Eintritt in die Gasanalyse getrocknet wird, kann die Masse des nicht bei der Reaktion umgesetzten Wassers gravimetrisch bestimmt werden. In der Gasanalysestation sind die Gasmeßgeräte zusammengefaßt, die die Volumenanteile der Reaktionsgaskomponenten CO , CO_2 , CH_4 , O_2 , H_2 und den Anteil an Gesamtkohlenwasserstoff C_nH_m bestimmen.

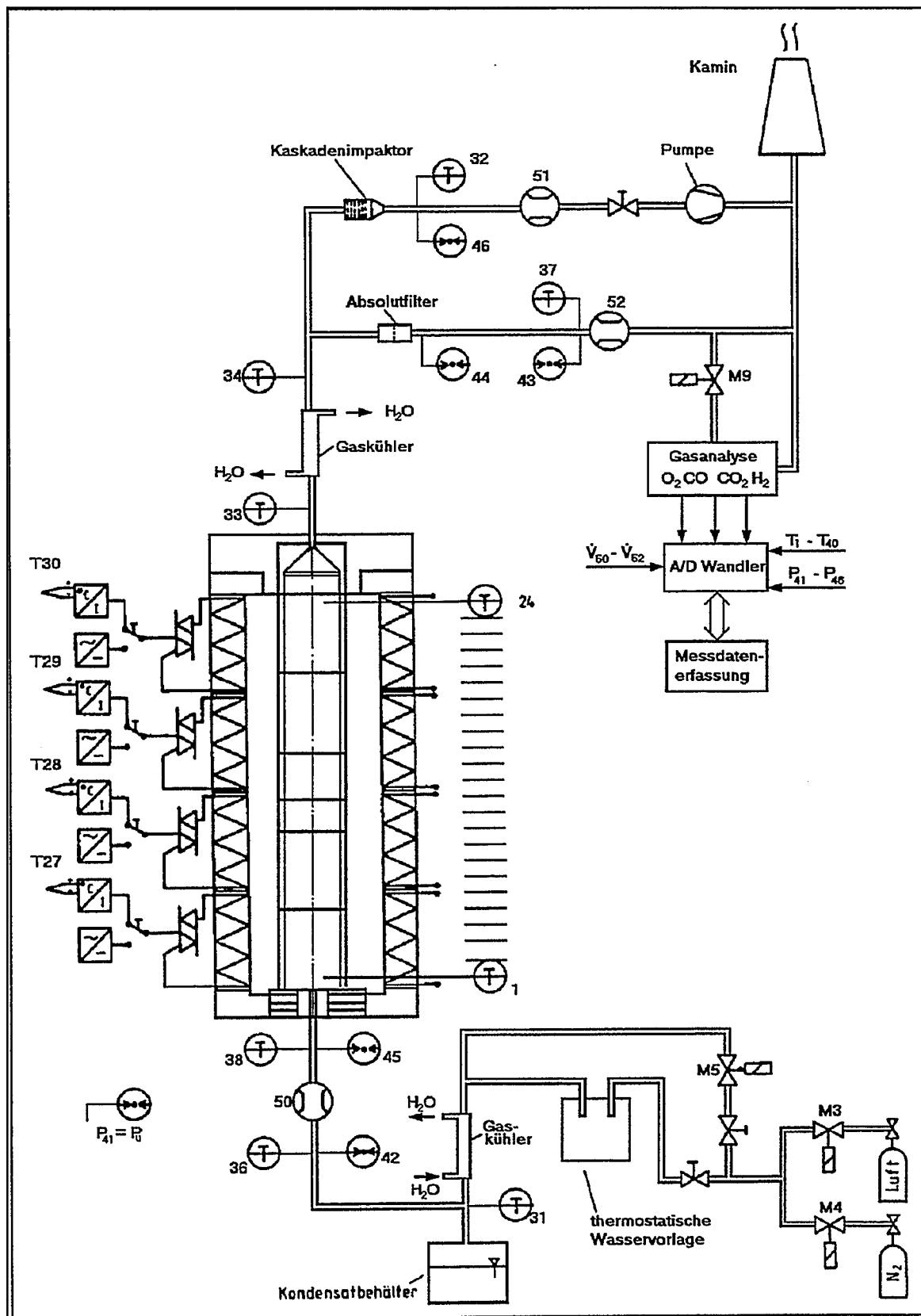


Abb. 4.2: Experimenteller Aufbau der VELUNA-Versuchsanlage [16]

Zur realitätsnahen und reproduzierbaren Versuchsdurchführung wird bei den Meßreihen synthetische Luft mit einer Zusammensetzung von etwa 21 % O₂ und 79 % N₂ in den Versuchsbehälter eingespeist, die definiert in der Befeuchtungsstrecke auf eine relative Luftfeuchtigkeit von 60 % bei 20 °C gebracht wird. Durch Wiegen der Graphitelemente vor und nach dem Versuch läßt sich für jede Kugellage der auf die ursprünglich vorhandene, vom Reaktanden benetzte äußere Oberfläche bezogene Endabbrand berechnen. Zur Ableitung von Reaktionsratengleichungen werden die Meßdaten der isothermen Versuche als Funktion der über der Versuchsdauer gemittelten Versuchsparameter in der Form

$$Abbr = f(T_{Gr}, v_{Norm}, p_{O_2}, p_{CO_2}, t_v)$$

benötigt. Die Meßdaten repräsentieren also den Abbrand *Abbr* eines Graphitelements, den dieses während der Versuchsdauer erfährt, in Abhängigkeit der Graphittemperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und des Sauerstoffpartialdrucks sowie des Kohlendioxidpartialdrucks. Die Partialdrücke stellen dabei jeweils den Eintrittszustand in eine Kugellage bzw. in ein Graphitelement dar, da hier die entsprechenden Werte direkt berechnet werden können.

Zum besseren Verständnis der Wechselwirkung von äußerem Stofftransport, den Vorgängen im porösen Graphitgefüge und den chemischen Reaktionen kann das Modell einer Reihenschaltung von elektrischen Widerständen herangezogen werden. Die Spannung *U* als treibende Kraft verteilt sich als Spannungsabfall auf die ohmschen Widerstände *W*₁ und *W*₂. Ersetzt man die Spannung durch den Sauerstoffpartialdruck in der Anströmung und die ohmschen Widerstände durch den äußeren Diffusionswiderstand *W*_D und den Reaktionswiderstand *W*_R, so gilt:

$$I = \frac{U}{W_1 + W_2} \Leftrightarrow n_{O_2} = \frac{p_{O_2, \infty}}{W_R + W_D}$$

<i>I</i>	elektrischer Strom
<i>U</i>	Spannung
<i>W_i</i>	ohmsche Widerstände
<i>n_{O2}</i>	Sauerstoffmolenstrom
<i>p_{O2,∞}</i>	Sauerstoffpartialdruck in der Anströmung
<i>W_R</i>	Reaktionswiderstand
<i>W_D</i>	Diffusionswiderstand

Eine vollständige theoretische Erfassung der Korrosionsvorgänge in Verbindung mit Porosendiffusion ist bislang noch nicht möglich, da die orts- und zeitabhängigen korrosionsbedingten Änderungen in der inneren Graphitstruktur sich einer exakten Beschreibung entzie-

hen. Daher werden üblicherweise die Teilprozesse Porendiffusion und chemische Umsetzung gemeinsam charakterisiert, wie hier durch den Reaktionswiderstand W_R geschehen. Die Analogie zwischen der elektrischen Schaltung und dem Stofftransportmodell erfordert die grundlegende Bedingung, daß im stationären Zustand der Strom I und somit auch der Molenstrom n_{O_2} in den hintereinandergeschalteten Widerständen jeweils gleich groß sein muß. Das bedeutet für das Zusammenwirken der Teilprozesse, daß der Stoffstrom, der aus der Anströmung durch Diffusion zur äußeren Graphitoberfläche gelangt, von dort dann in das Porengefüge eindringt und schließlich im Graphitkörper umgesetzt wird.

Durch Multiplikation mit der Molmasse von Kohlenstoff M_C und unter Verwendung der Beziehungen

$$W_R = \frac{M_C \cdot p_{O_2,W}}{R_R \cdot A_0}, \quad W_D = \frac{M_C \cdot (p_{O_2,\infty} - p_{O_2,W})}{R_D \cdot A_0}$$

kann dann der Graphitumsatz bei der Verbrennung mit Luftsauerstoff durch die folgende Gleichung

$$R = \frac{p_{O_2,\infty}}{\frac{p_{O_2,W}}{R_R} + \frac{(p_{O_2,\infty} - p_{O_2,W})}{R_D}}$$

R	Gesamtreaktionsrate
R_R	chemischer Anteil
R_D	Stofftransportanteil
$p_{O_2,W}$	Sauerstoffpartialdruck an der Feststoffoberfläche
$p_{O_2,\infty}$	Sauerstoffpartialdruck in der Anströmung

berechnet werden. Eine solche Gleichungsstruktur ermöglicht durch die Kopplung des temperaturabhängigen chemischen Anteils R_R mit dem strömungs- und temperaturabhängigen äußeren Stofftransportanteil R_D eine Beschreibung des Graphitumsatzes vom chemischen Bereich bis hin zum Grenzschichtdiffusionsbereich. Diese Analogie gilt prinzipiell auch für die Vergasung von Graphit mit Kohlendioxid über die Boudouard-Reaktion.

Untersuchungen zur Kinetik der Kohlenstoffoxidation [17] haben ergeben, daß der chemische Anteil bei der Verbrennung mit Sauerstoff im wesentlichen von der Reaktionstemperatur und dem Partialdruck des Sauerstoffs an der Phasengrenzfläche abhängt. Als verhältnismäßig einfacher Ansatz zur Beschreibung der starken Temperaturabhängigkeit des chemischen Anteils hat sich die folgende Beziehung bewährt:

$$R_R = M_C \cdot k \cdot \exp\left(-\frac{E}{R_0 \cdot T}\right) \cdot p_{O_2,W} = M_C \cdot k \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \cdot p_{O_2,W} \quad .$$

k	Frequenzfaktor
E	Aktivierungsenergie
A	Aktivierungstemperatur
R_0	universelle Gaskonstante
T	Temperatur

Der Stofftransport der gasförmigen Reaktanden aus der Anströmung zur Graphitoberfläche kann beispielsweise mit Hilfe des Stoffübergangskoeffizienten β beschrieben werden. So gilt für den Stofftransportanteil R_D bei der Graphitverbrennung mit Sauerstoff

$$R_D = Mc \cdot \beta \cdot (n_{O_2,\infty} - n_{O_2,W})$$

$$= Mc \cdot \frac{\beta}{R_0 \cdot T} \cdot (p_{O_2,\infty} - p_{O_2,W}) \cdot$$

M_C	Molmasse von Graphit
β	Stoffübergangskoeffizient
R_0	universelle Gaskonstante
T	Temperatur
$p_{O_2,\infty}$	Sauerstoffpartialdruck in der Anströmung
$p_{O_2,W}$	Sauerstoffpartialdruck an der Oberfläche
$n_{O_2,\infty}$	Sauerstoffkonzentration in der Anströmung
$n_{O_2,W}$	Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche

Damit kann der Stofftransportanteil aus dem Partialdruckgefälle des Reaktanden Sauerstoff zwischen der Anströmung und der Graphitoberfläche charakterisiert werden. Der Stoffübergangskoeffizient β erfaßt dabei die geometrischen und stoffdatenspezifischen Randbedingungen. Er läßt sich mit

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{O_2, RG}}{d_h}$$

aus der dimensionslosen Sherwood-Zahl Sh , dem Diffusionskoeffizienten des Reaktanden, hier Sauerstoff, im Reaktionsgas und einer für den jeweiligen Fall in Abhängigkeit von der zu untersuchenden Geometrie noch näher zu definierenden charakteristischen Größe d_h berechnen.

Innerhalb der vorgegebenen Gleichungsstruktur sind nun freie Parameter formuliert und diese anschließend mit Hilfe einer numerischen Optimierung so bestimmt worden, daß der Gesamtfehler zwischen den experimentell gewonnenen Meßwerten und den berechneten Funktionswerten minimal wird. Die numerisch bestimmte Gleichung

$$R_{O_2} = \left[(7,2 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16140/T) \cdot p_{O_2,\infty})^{-1} + (770 \cdot v_{\text{Norm}}^{0,65} \cdot T^{0,34} \cdot p_{O_2,\infty})^{-1} \right]^{-1}$$

Reaktionsrate	$[R_{O_2}]$	= mg cm ⁻² h ⁻¹
Graphittemperatur	$[T]$	= K
O ₂ -Partialdruck am Lageneintritt	$[p_{O_2}]$	= bar
Strömungsgeschwindigkeiten	$[v_{\text{norm}}]$	= m s ⁻¹

approximiert die Meßwerte mit einer empirischen Standardabweichung von 18,6 %. Sie stellt eine zugeschnittene Größengleichung dar, in die die Variablen in den angegebenen Einheiten einzusetzen sind. In Abb. 4.3 ist diese Reaktionsratenbeziehung als Funktion der Temperatur mit den experimentell ermittelten Meßpunkten normiert auf einen Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar für die drei gewählten Strömungsgeschwindigkeiten dargestellt.

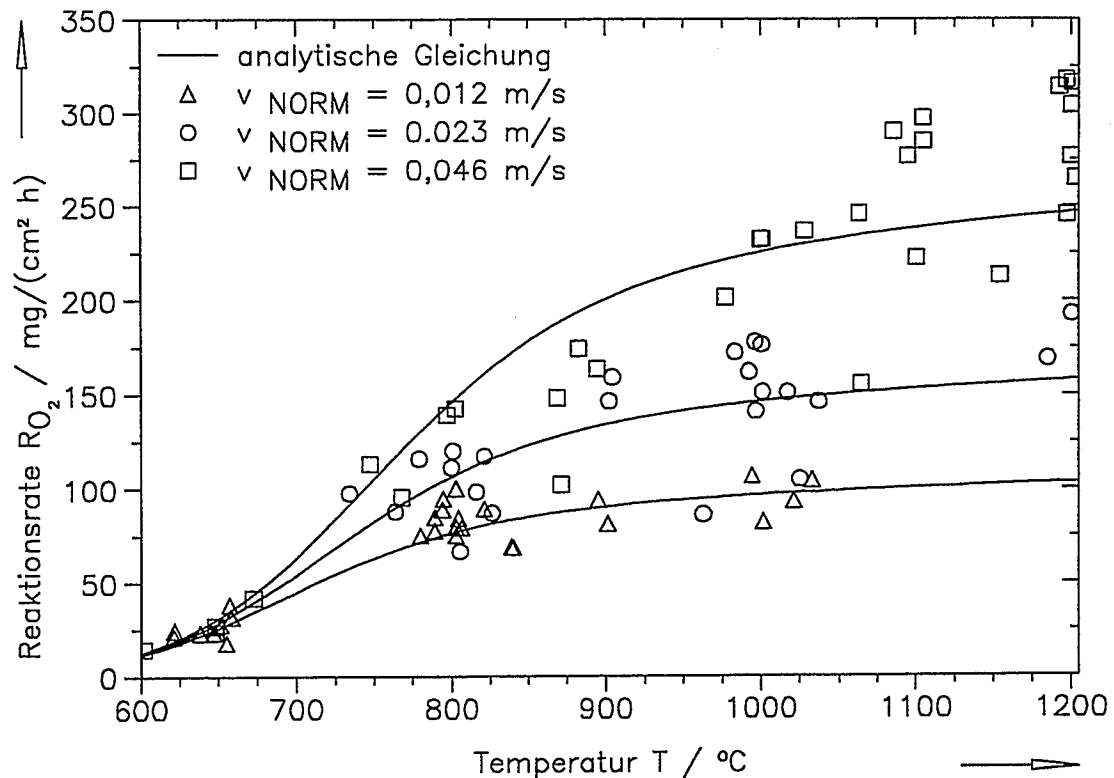


Abb. 4.3: Reaktionsrate der Brennelementgraphitverbrennung mit Luftsauerstoff als Funktion der Temperatur bei einem O₂-Partialdruck von 0,2 bar für die drei verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten

Mit zunehmender Korrosionstemperatur wird der Stofftransporteinfluß und damit der Diffusionsanteil R_D immer bestimmender für die Reaktionsrate. Infolge des geringen Anstieges des Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur ($D_{O_2, RG} \sim T^{1,75}$) ist die Gesamtreaktionsrate mit $R_{O_2} \sim T^{0,34}$ nur noch schwach temperaturabhängig. Jedoch ist bei niedrigen Tem-

peraturen unterhalb von 700 °C der Stofftransport nahezu bedeutungslos für den Graphitumsatz, der eigentliche chemische Umsatz bestimmt dann die Reaktionsrate.

Auf die gleiche Weise wie hier für die Geometrie des Kugelhaufens und den Graphit A 3-3 demonstriert, kann auch für andere Graphitsorten und andere Strömungsgeometrien eine Reaktionsratenbeziehung abgeleitet werden. Dies ist für den Reflektorgraphit ASR-1RS anhand der Strömungsgeometrie des hexagonalen Bohrungsrasters im oberen Bodenreflektorbereich des Modul-Konzeptes von 1984 durchgeführt worden. Durch die numerische Optimierung müssen gegenüber der obigen Gleichung zum einen die Stoffkonstanten des chemischen Anteils wegen des unterschiedlichen graphitischen Werkstoffs und zum anderen der Stofftransportanteil wegen der völlig anders gearteten Strömungsverhältnisse modifiziert werden [16]. Weil die Graphitverbrennung im Porendiffusionsbereich oberhalb von 650 °C wegen des geringen Porennutzungsgrades nicht volumenproportional, sondern proportional zur äußeren Oberfläche abläuft, kann die dabei gewonnene Reaktionsrate auch auf die von der Strömung benetzte Oberfläche andersartiger Geometrien umgerechnet werden.

Auch für die Vergasung von Graphit, die im Vergleich zur Graphitkorrosion durch Luftsauerstoff bei gleicher Temperatur jedoch mit deutlich niedrigeren Umsatzraten abläuft, kann auf analoge Weise anhand vorliegender Meßwerte eine Reaktionsratenbeziehung abgeleitet werden. Grundsätzlich kann auch bei dieser heterogenen Reaktion die bereits verwendete Gleichungsstruktur zugrunde gelegt werden, jedoch sind bei der Boudouard-Reaktion einige Besonderheiten zu berücksichtigen, die eine Modifikation des bisher angewandten Ansatzes für R_R notwendig machen.

So zeigen zwar experimentelle Ergebnisse, daß die Reaktionsordnung, die bisher bei der Verbrennung mit Luftsauerstoff zu eins angenommen wurde, auch bei der Vergasung mit Kohlendioxid für die hier interessierenden Partialdrücke $p_{CO_2} < 0,2$ bar wieder mit guter Näherung eine Reaktionsordnung von eins angenommen werden kann, daß aber das Reaktionsprodukt Kohlenmonoxid durch seine starke inhibierende Wirkung die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt. Außerdem ist nun eine mit dem Abbrand zunehmende Reaktionsrate durch Freibrennen von Poren und dadurch bedingter Vergrößerung der inneren Oberfläche durchaus signifikant zu beobachten. Damit ergibt sich für die Reaktionsrate der Boudouard-Reaktion:

$$R_{CO_2} = \left[\left(\frac{1,15 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-29000 / T) \cdot p_{CO_2, \infty}}{1 + 10 \cdot \exp(-250 / T) \cdot \sqrt{p_{CO, \infty}}} \times \left[1 - 0,533 \cdot \exp\left(-\frac{Abbr_{Boud}}{20}\right) \right] \right)^{-1} + \left(230 \cdot v_{norm}^{0,65} \cdot T^{0,34} \cdot p_{O_2, \infty} \right)^{-1} \right]^{-1}$$

Reaktionsrate	$[R_{CO_2}]$	=	mg cm ⁻² h ⁻¹
Graphittemperatur	$[T]$	=	K
CO ₂ -Partialdruck am Lageneintritt	$[p_{CO_2,\infty}]$	=	bar
CO-Partialdruck am Lageneintritt	$[p_{CO,\infty}]$	=	bar
Strömungsgeschwindigkeit	$[v_{Norm}]$	=	m s ⁻¹
Abbrand	$[Abbr_{Boud.}]$	=	mg / cm ²

Die 21 Meßwerte lassen sich so mit einer Standardabweichung von etwa 15 % analytisch beschreiben. In Abb. 4.4 ist die Reaktionsratengleichung als Funktion der Temperatur mit den Meßpunkten, normiert auf einen Kohlendioxidpartialdruck von 0,2 bar bei unendlich großem Abbrand dargestellt. Auch hier ist die gute Übereinstimmung der analytischen Funktion mit den experimentellen Daten verdeutlicht. Mit zunehmender Temperatur wird auch bei der Boudouard-Reaktion der Stofftransportanteil erkennbar bestimmend für die Umsatzrate.

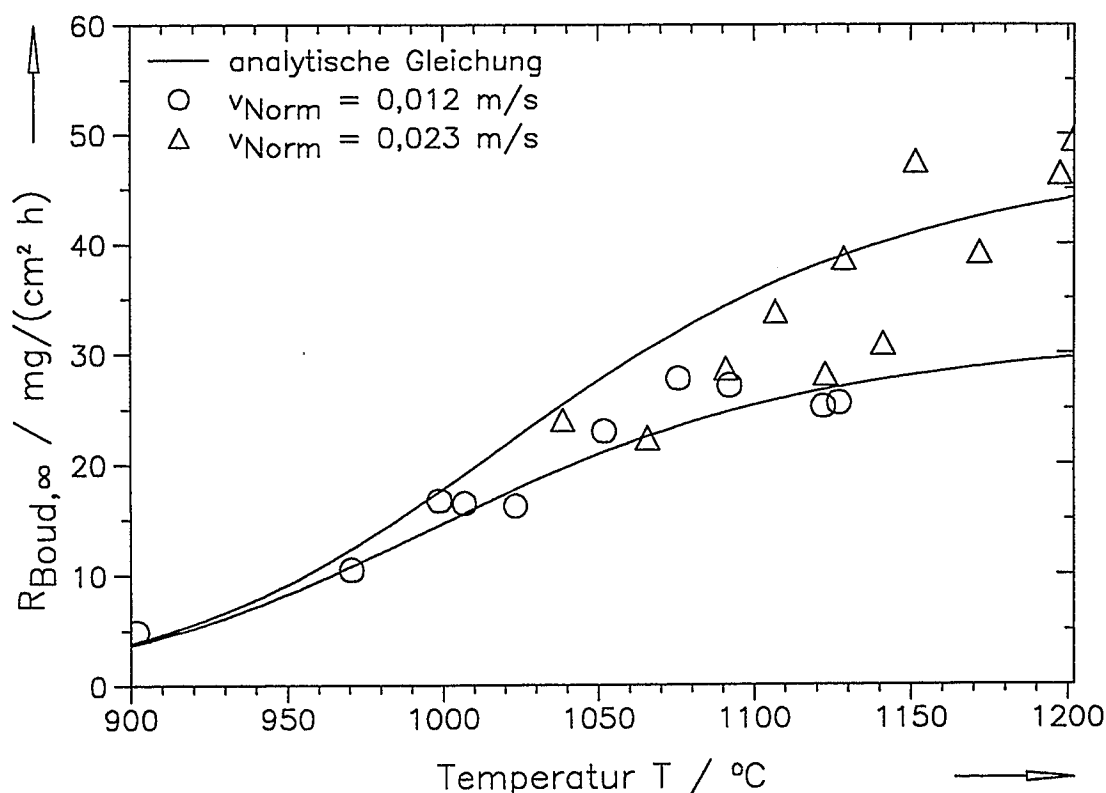


Abb. 4.4: Reaktionsrate der Boudouard-Reaktion als Funktion der Temperatur bei einem CO₂-Partialdruck von 0,2 bar und unendlich großem Abbrand für zwei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

Bei der Vergasung sind die Reaktionsraten in der Kugelschüttung insgesamt wesentlich niedriger als bei der Verbrennung mit Sauerstoff. So betragen die maximal gemessenen Reaktionsraten bei 1200 °C hier nur etwa 20 % der Werte bei der Sauerstoffoxidation [16].

4.3 Vergleich der verschiedenen Ansätze

Die in Abschn. 4.1 beschriebenen Experimente an der NOVA-Versuchsanlage im Porendiffusionsbereich bei Temperaturen zwischen 680 °C und 930 °C und Sauerstoffpartialdrücken zwischen 0,015 bar und 0,15 bar wurden in Hinshelwood-Langmuir-ähnlichen Korrelationen zusammengefaßt. Wegen der Verwendung der völlig anders konzipierten Versuchsanlage mit dadurch bedingten andersgearteten Strömungsbedingungen ist ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschn. 4.2 nicht möglich. Daher müssen die NOVA-Reaktionsraten, die die eigentliche chemische Umsetzung in Verbindung mit der Porendiffusion als Funktion der Graphittemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks unmittelbar an der reagierenden Oberfläche beschreiben, noch mit dem Stoffübergang gekoppelt werden. So können dann die Graphitumsatzraten mit der oben abgeleiteten Beziehung aus Abschn. 4.2 verglichen werden.

Ein solcher Vergleich der unterschiedlichen Ansätze ist beispielhaft für eine Schüttung von kugelförmigen Brennelementen aus A3-3 Matrixgraphit in [16] durchgeführt worden. Unter der Voraussetzung, daß der konvektiv zur Phasengrenzfläche transportierte Sauerstoffstrom dort auch umgesetzt wird, kann dessen Partialdruck an der Feststoffoberfläche $p_{O_2,w}$ mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{45,59 \cdot \exp(-15370/T) \cdot p_{O_2,w}}{1,2 \cdot (1 + 0,037 \cdot p_{O_2,w}^{0,5})} = \frac{\beta}{R_0 \cdot T} \cdot \Delta p_{O_2,ln}$$

iterativ berechnet werden. Hierbei setzt die logarithmische Partialdruckdifferenz des Sauerstoffs einen entlang des betrachteten Strömungsabschnitts, der im folgenden einer Brennelementkugellage entsprechen soll, konstanten Partialdruck $p_{O_2,w}$ an der Graphitoberfläche voraus. Daher kann der so ermittelte Wert bei der notwendigen Diskretisierung lediglich einen repräsentativen Mittelwert darstellen kann. Der mittlere Stoffübergangskoeffizient β kann unter Anwendung der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung mittels einer geeignet zu wählenden Sherwood-Beziehung, die selbst im wesentlichen von der durchströmten Geometrie, der Reynolds-Zahl und der Schmidt-Zahl abhängt, bestimmt werden. Mit einer in [18] angegebenen Gleichung läßt sich der Stoffübergang in Kugelschichten mit regelloser Verteilung im Bereich $0,1 < Re < 10^4$ gut beschreiben:

$$Sh_m = Re \cdot Sc^{1/3} \cdot (0,12 + \varepsilon) \cdot \left(\frac{3,72}{Re^{2/3}} + \frac{1,06}{30 + Re^{1/3}} \right)$$

Der damit ermittelte Wert des Wandpartialdrucks dient dann zur Berechnung der Reaktionsrate. Im Gegensatz dazu wird bei der in Abschn. 4.2 angegebenen Gleichung der Stofftransport bereits mit der eigentlichen chemischen Umsetzung gekoppelt. Die Gesamtreakti-

onsrate kann hier unmittelbar durch Einsetzen der Graphittemperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und des Sauerstoffpartialdrucks in der Anströmung beim Eintritt in die betrachtete Kugellage berechnet werden. In Abb. 4.5 sind die auf diesen unterschiedlichen Wegen ermittelten Reaktionsraten für drei Normgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur normiert auf einen Eintrittspartialdruck in die Kugellage von 0,2 bar dargestellt.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind die qualitativen Kurvenverläufe der beiden unterschiedlich bestimmten Reaktionsraten gleich. Bei Temperaturen unterhalb von 700 °C zeigt sich die limitierende Wirkung der chemischen Umsetzung bei beiden Beziehungen in gleicher Weise. Mit zunehmender Temperatur und damit zunehmendem Einfluß des Stofftransports sind die mit der Sherwood-Zahl nach [18] berechneten Raten geringfügig größer. Jedoch sind die Abweichungen stets geringer als 20 %, so daß insgesamt bei den Reaktionsraten eine zufriedenstellende Übereinstimmung festgestellt werden kann.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, daß für die Graphitkorrosion mit Luftsauerstoff, insbesondere für den Kugelhaufen aus A3-3-Matrixgraphit wohl eine ausreichende Anzahl an experimentellen Daten existiert. Diese Versuchsergebnisse dienen als Grundlage zur Berechnung von Reaktionsraten, die das Korrosionsgeschehen, obwohl von unterschiedlichen Ansätzen ausgehend, bereits recht gut beschreiben.

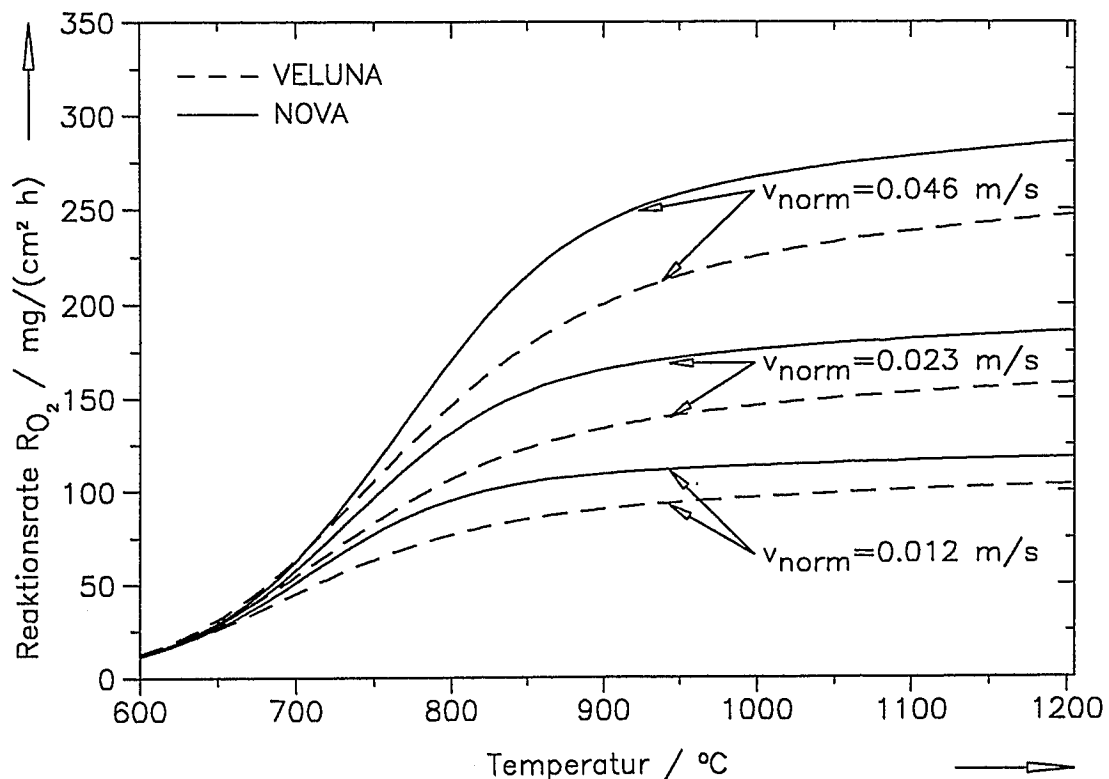


Abb. 4.5: Vergleich der Reaktionsraten als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

4.4 Experimente zur Kinetik der Wassergasreaktion

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Kinetik der $\text{H}_2\text{O}/\text{Graphit}$ -Reaktion stand im Institut für Nukleare Sicherheitsforschung des Forschungszentrums Jülich die Hochdruck-Oxidations-Versuchsanlage HOVA zur Verfügung, die Experimente in einem Druckbereich bis 60 bar erlaubte. Eine ausführliche Beschreibung von HOVA, der Betriebsweise und der Auswertemethode befindet sich in [19]. Hier soll nur so weit darauf eingegangen werden, wie es für das Verständnis der unten dargestellten Ergebnisse erforderlich ist. Ein Schnitt durch die Meßstrecke ist in Abb. 4.6 dargestellt. Zentraler Bestandteil war wie schon bei der oben erwähnten NOVA-Anlage ein ca. 320 mm langes Rohr, gebildet durch Stapeln von je 40 bzw. 50 mm langen mit konischen Enden versehenen Graphitproben.

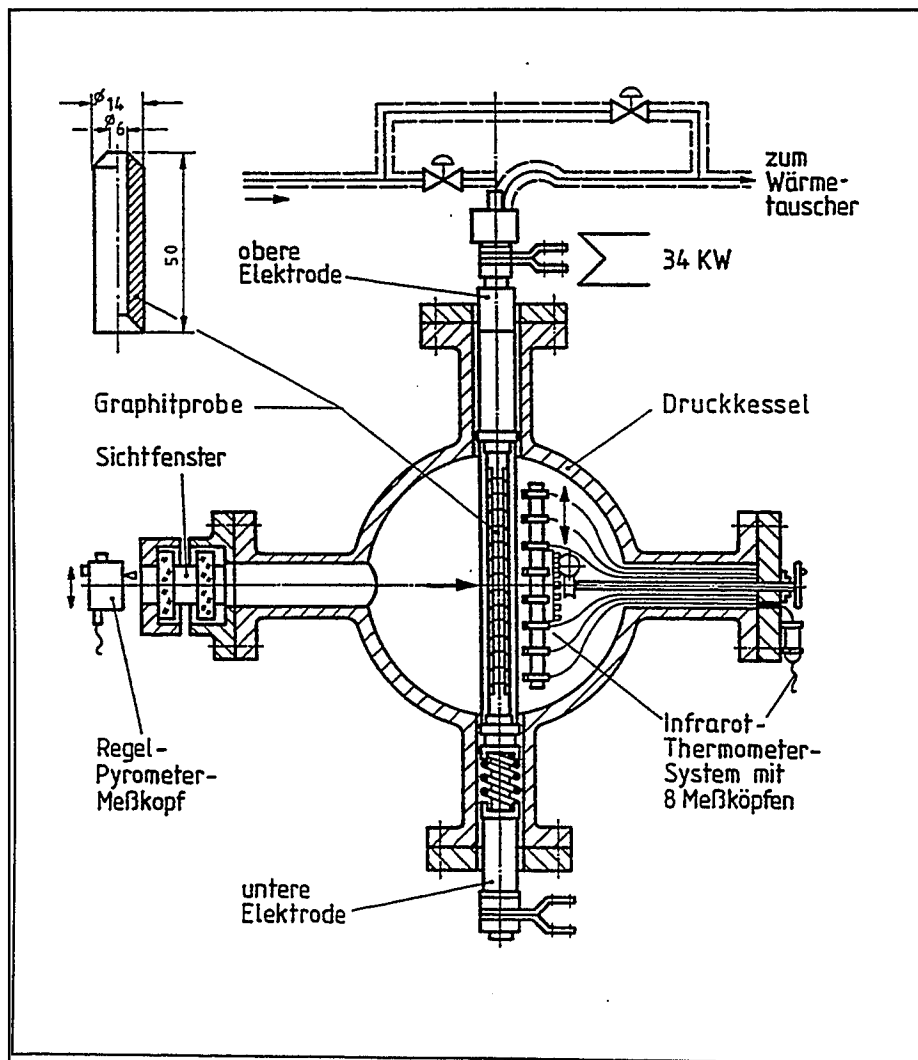


Abb. 4.6: Längsschnitt durch die HOVA-Meßstrecke mit Probenrohr

Das Probenrohr wurde wiederum zwischen zwei Elektroden verspannt und im direkten Stromdurchgang widerstandsbeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde

das Rohr von einem He/H₂O-Gemisch durchströmt und dabei innen korrodiert. Um Inhibierungseffekte durch den entstehenden Wasserstoff zu unterdrücken, wurde das H₂/H₂O-Verhältnis immer geringer als 1/20 gehalten.

Außenkorrosion der Proben wurde durch Einspeisen von Rein-Helium in den Spalt zwischen der Probensäule und einem sie umgebenden Quarzglasrohr verhindert. Die Temperatur, gemessen mit einem Spektralpyrometer, wurde in der Rohrmitte mit max. ± 2 K Abweichung vom Sollwert konstant gehalten, ferner wurde die Temperatur längs einer Mantellinie über die gesamte Probensäulenlänge praktisch stufenlos in Abständen von 10 - 15 Minuten ebenfalls pyrometrisch gemessen.

Nach einer vorgegebenen Zeit wurde der Versuchslauf beendet und durch Wägung der Abbrandzustand der Proben ermittelt, die anschließend für den nächsten Versuchslauf wieder in ihre alte Position in der Meßstrecke zurückgesetzt wurden. Auf diese Weise konnten abbrandabhängige Reaktionsraten hergeleitet werden. Die Versuche wurden beendet, wenn die Reaktionsrate an den zentralen Proben einen quasi konstanten Wert erreicht hatte.

Es sei bemerkt, daß letzteres in mehreren Fällen nicht erreicht werden konnte. Das war einerseits darin begründet, daß korrosionsbedingte Änderungen des elektrischen Widerstandes die Temperaturverteilung in der Probensäule beeinflussten, was die Beendigung eines Experiments erzwang, oder daß die Abnahme der mechanischen Festigkeit einen Zusammenbruch der Probensäule zur Folge hatte. In diesen Fällen wurde die Reaktionsrate auf einen Abbrandwert unendlich extrapoliert. Somit stellen die unten angegebenen Reaktionsraten Maxima dar. Eine ausführliche Erläuterung des Auswertverfahrens und der Ergebnisse befindet sich in [19, 20].

Zur Begrenzung der Versuchsparameter wurden der Wasserdampfpartialdruck auf einem Wert von 474 mbar, entsprechend einer Taupunkttemperatur von 80 °C, und der Gasdurchsatz mit 100 NI/min konstant gehalten. Bei diesem Durchsatz war der Wasserdampfkonzentrationsabfall über die Meßstreckenlänge auf weniger als 5 % der mittleren Wasserdampfkonzentration begrenzt. Die Gesamtdruckabhängigkeit wurde bei einer Graphittemperatur von 1000 °C in einem Gasdruckbereich zwischen 3 und 55 bar und die Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck von 55 bar in einem Bereich von 900 - 1150 °C ermittelt.

Ein typisches Beispiel für die Abbrandabhängigkeit der Reaktionsrate bezogen auf die Ursprungsoberfläche der Probenbohrung zeigt Abb. 4.7 für das Matrixmaterial A3-27. Die Kurvenverläufe sind das Ergebnis einer Angleichung der Meßergebnisse unter Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme durch eine Funktion des Typs

$$RG = \frac{AB}{1+Bb} + C \quad ,$$

wobei RG die Reaktionsrate, b den Abbrand und A , B sowie C empirische Konstanten darstellen. Diese Funktion ermöglicht auch eine Extrapolation auf unendlich hohen Abbrand. Die damit berechneten Reaktionsratengrenzwerte sind ebenfalls in Abb. 4.7 eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der auf unendlichen Abbrand extrapolierten Reaktionsraten für die beiden Matrixmaterialien A3-3 und A3-27 sowie für die Graphite V483T2 und IG-110 sind in Abb. 4.8 zusammengestellt. Insbesondere bei den Matrixmaterialien zeigt sich im unteren Druckbereich der Einfluß der Knudsen-Diffusion, der zu einer Abweichung von einer ohne diesen Einfluß herleitbaren Beziehung $RG \sim 1/\sqrt{p}$ führt. Eine so vorgenommene Extrapolation von Versuchsergebnissen, die bei niedrigem Druck ermittelt wurden, auf hohe Drücke würde zu einer Unterschätzung der Reaktionsraten führen.

Die Temperaturabhängigkeit für die Matrixmaterialien sowie für den Graphit V483T2 zeigt Abb. 4.9 in Form eines Arrheniusdiagramms. Für beide Materialien wurde bei einem Gesamtdruck von 55 bar eine praktisch identische Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Temperatur gefunden.

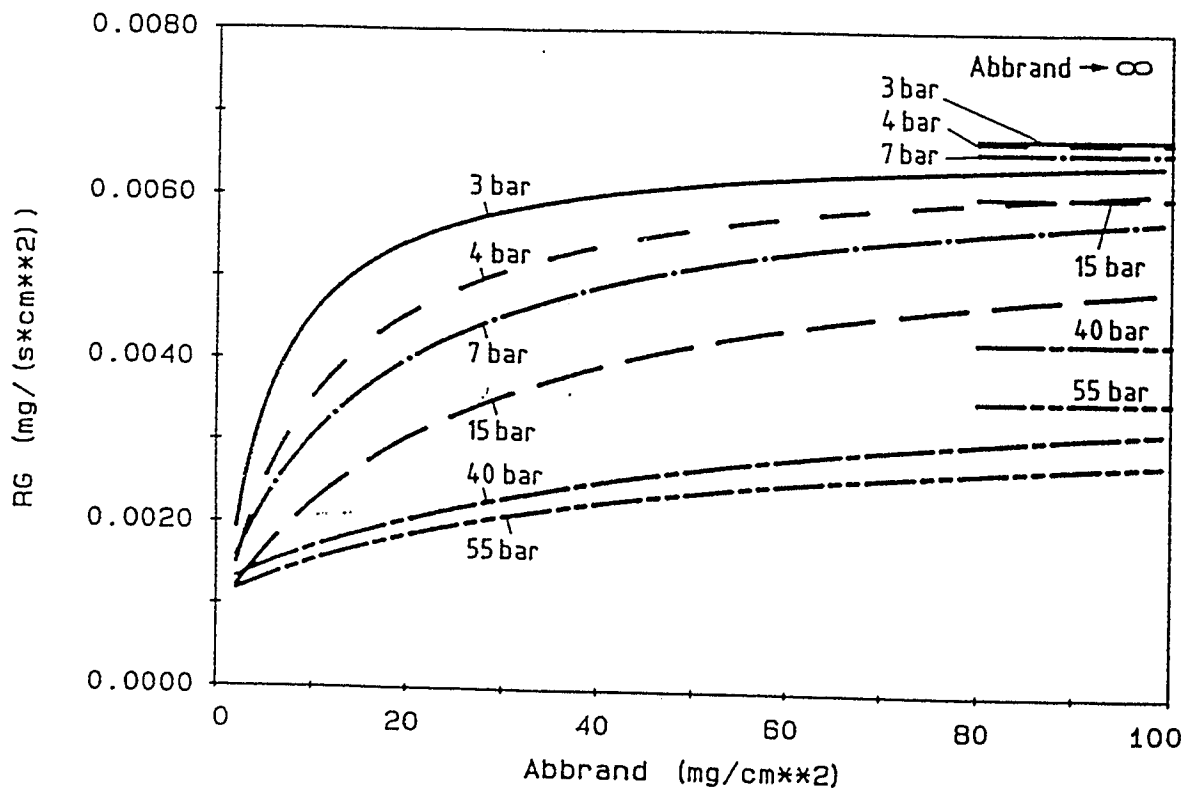


Abb. 4.7: Abbrandabhängigkeit der Reaktionsrate von A3-27 bei 1000°C

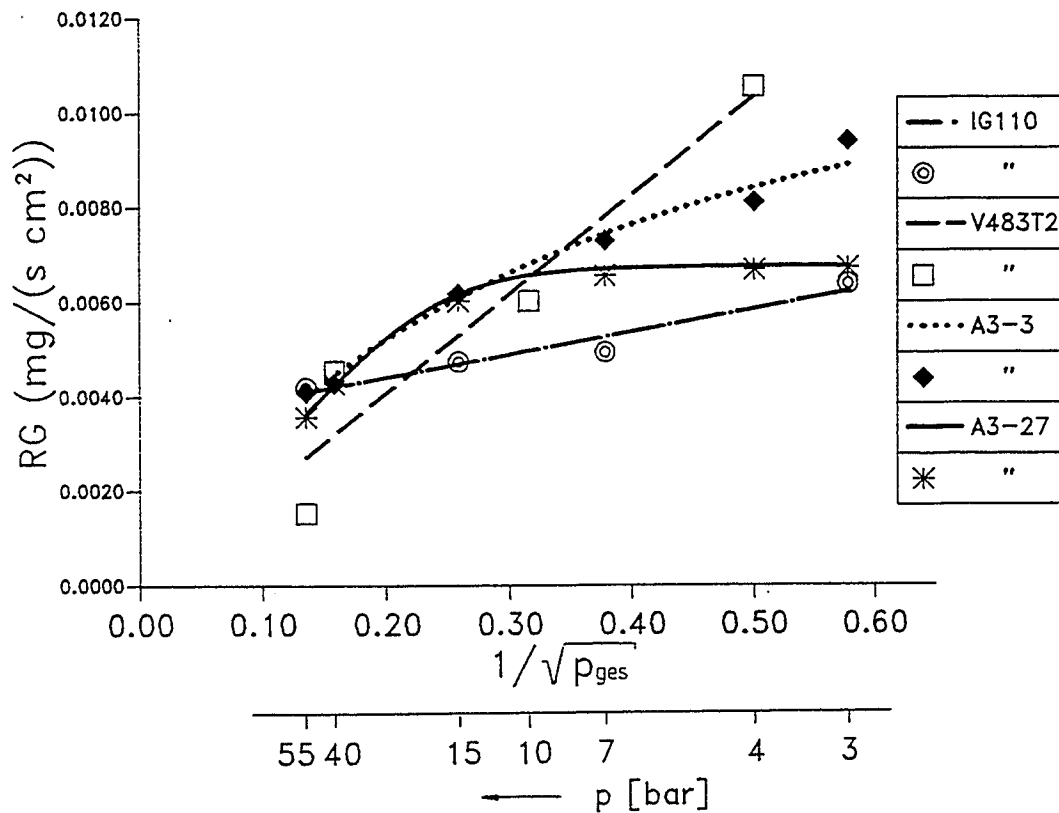


Abb. 4.8: Druckabhängigkeit der Reaktionsraten verschiedener Materialien

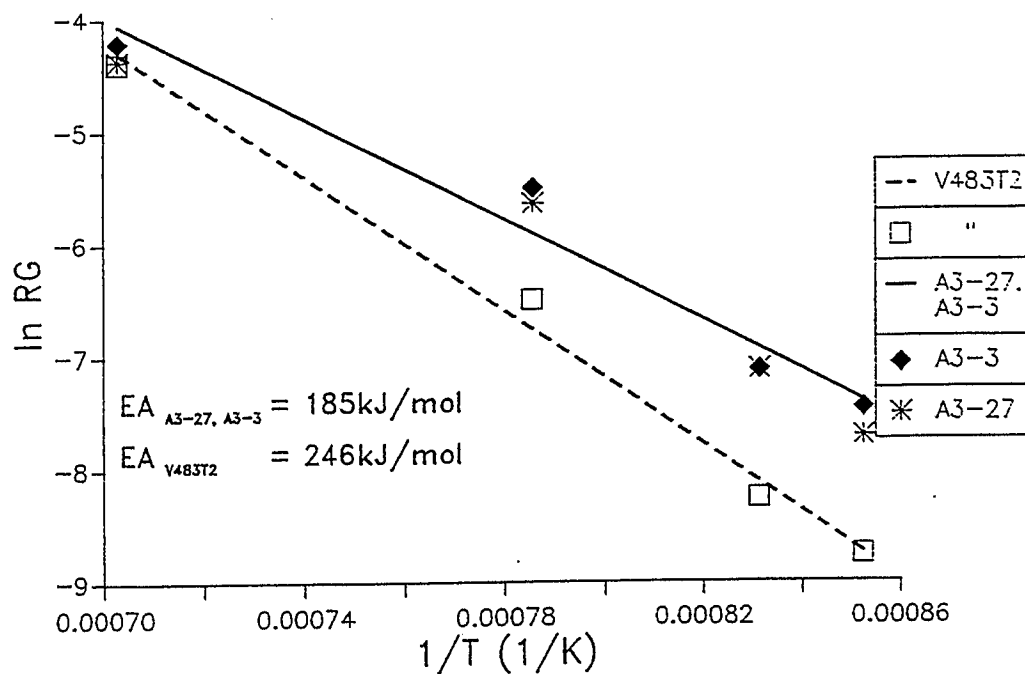


Abb. 4.9: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsraten bei 55 bar

Zur Beurteilung der Tiefe der Materialschädigung einerseits, aber auch als Hinweis auf das Erreichen der maximalen Reaktionsraten durch Erreichen eines stationären Korrosionsprofils wurden im Anschluß an die kinetischen Experimente an charakteristischen Proben Dichteprofile gemessen. Dieses geschah durch schrittweises Ausdrehen von 5 mm langen Probenabschnitten in radialen Schritten von 0,1 mm und Wägen des Probenrests. Das Auswerteverfahren ist ausführlich in [20] beschrieben.

Es zeigte sich, daß in den meisten Fällen das angestrebte stationäre Profil nicht erreicht wurde. Damit war auch nicht eindeutig die erwartete Abnahme der Eindringtiefe mit zunehmendem Gesamtdruck zu beobachten. Bei einem Druck von 55 bar betrug die Eindringtiefe in V483T2 etwa 1 mm, in A 3-3 1,8 mm und in A 3-27 dann 2,6 mm. Das bei stationärem Dichteprofil zu erwartende Aufsteilen mit zunehmender Temperatur ist in den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht zu erkennen.

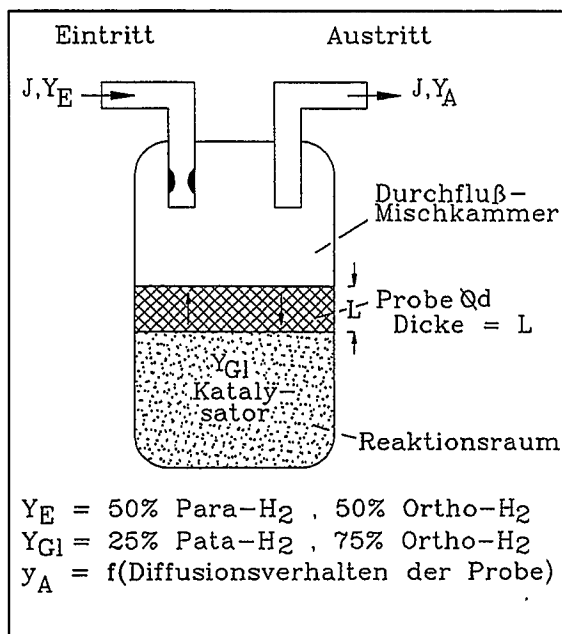
4.5 Begleitende Experimente

Wie bereits bemerkt, wurden auch begleitende Experimente zu verschiedenen mit Graphitkorrosion und Störfallbetrachtungen zusammenhängenden Aspekten durchgeführt. Von diesen sollen einige im folgenden kurz erläutert werden.

4.5.1 Messung der Gasdiffusion in Graphiten

Im Porendiffusionsbereich ist die Diffusion der Reaktionsgase im Porensystem der Graphite geschwindigkeitsbestimmend für die Graphitoxidationsreaktionen. Auch die Korrosionseindringtiefe wird vom Diffusionsverhalten entscheidend beeinflusst. Wegen der sehr komplexen Porenstruktur von Graphiten entziehen sich diese einer modellmäßigen Herleitung der zur Beschreibung dieser Diffusion erforderlichen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} . Diese wurden daher unter Verwendung des Verfahrens nach Hugo Wicke in der Diffusions-Versuchsanlage DIVA experimentell ermittelt [21].

In DIVA wurden Selbstdiffusionskoeffizienten für Wasserstoff in Graphiten verschiedener Korrosionsgrade gemessen. Kern dieser Anlage ist eine Reaktions-Diffusions-Zelle, die in Abb. 4.10 schematisch dargestellt ist. Die Zelle ist von dem Versuchskörper in zwei Kammern getrennt. In die Durchfluß-Mischkammer strömt mit konstantem Durchsatz ein Ortho-/Para-Wasserstoff-Gemisch mit je 50 % Anteil ein, dessen durch die Probe diffundierender Teil in einem katalysatorgefüllten Reaktionsraum in ein Gemisch mit 25 % Para- und 75 % Ortho-Wasserstoff umgewandelt wird. Damit ändert sich je nach Diffusionsstrom die Zusammensetzung des die Mischkammer verlassenden Gases, dessen veränderte Wärmeleitfähigkeit als Maß für die Konzentrationsänderung ermittelt wird.

**Abb. 4.10:**

DIVA: Reaktions-Diffusionszelle nach Hugo Wicke [21]

Ergebnisse der Messungen an Matrixmaterialien sind in [21] veröffentlicht. Tab. 4.3 zeigt die Abhängigkeit von Dichte ρ , Permeabilität δ , Knudsen- D_K und effektivem Diffusionskoeffizienten D_{eff} sowie Porendurchmesser d_p vom Korrosionsgrad, ermittelt bei 24 °C und 1 bar. Zum Vergleich sei der Selbstdiffusionskoeffizient von H_2 angeführt, der 1,43 cm²/s beträgt. Der ermittelte relativ große Beitrag des druckunabhängigen D_K zu D_{eff} ist im Einklang mit der o.g. Abweichung der Reaktionsrate von der $1/\sqrt{p}$ -Abhängigkeit bei der Wassergasreaktion.

Tab. 4.3: Änderung des effektiven Gasdifusionskoeffizienten mit dem Korrosionsgrad [21]

Abbrand %	ρ g cm ⁻³	ψ	D_K cm ² s ⁻¹	d_n µm	D_{eff} cm ² s ⁻¹
Matrixmaterial A3-3					
0,00	1,734	0,00244	5,29	0,90	0,000275
0,05	1,706	0,00200	8,50	1,40	0,00244
2,25	1,694	0,00267	5,74	0,97	0,00305
5,00	1,657	0,00881	1,91	0,32	0,00720
Matrixmaterial A3-27					
0,00	1,753	0,00106	6,79	1,15	0,00125
0,98	1,734	0,00137	4,91	0,83	0,00154
2,01	1,712	0,00197	4,01	0,68	0,00208
5,03	1,661	0,00697	2,03	0,34	0,00585

4.5.2 Korrosionsversuche im chemischen Bereich

Für Störfallanalysen ist der Porendiffusionsbereich, auf den sich die kinetischen Experimente hauptsächlich konzentrierten, und der Bereich noch höherer Temperaturen, in dem nur noch an der Graphitoberfläche abgebrannt wird (Grenzschichtdiffusionsbereich), wegen der verhältnismäßig schnellen Reaktionen besonders interessant. Im darunter liegenden Temperaturbereich, dem chemischen Bereich, verlaufen die Reaktionen so langsam, daß sie den Störfallablauf nur dann spürbar beeinflussen können, wenn z.B. beim Lufteinbruch das Sauerstoffangebot für lange Zeit besteht.

Um auch hier Aussagen über Reaktionsraten machen zu können, wurden in einfachen Versuchseinrichtungen Korrosionsexperimente an verschiedenen Reaktorgraphiten in Luft im Temperaturbereich zwischen 350 und 580 °C durchgeführt [22]. Dazu zeigt Abb. 4.11 die wesentlichen Ergebnisse bei 400 °C. Die Kurven ergeben sich aus arithmetischen Mittelwerten der Abbrände von jeweils 5 Proben. Allerdings wurden einzelne Kugeln vorzeitig für Nachuntersuchungen entnommen, was in den gestrichelten Kurvenverläufen angedeutet ist.

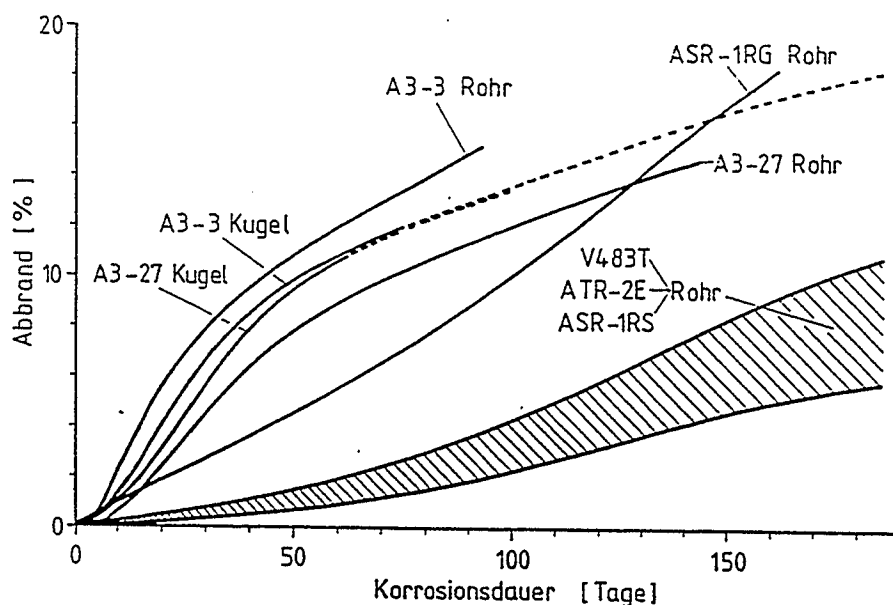


Abb. 4.11: Zeitabhängiger Abbrand bei 400 °C [22]

Das Diagramm verdeutlicht, daß die Abbrände der gut graphitierten Materialien in einem relativ engen Band zusammenliegen. Lediglich der Reflektorgraphit ASR-1RG weicht wesentlich ab, was wahrscheinlich auf den hohen Aschegehalt und damit katalytisch wirksame Substanzen zurückzuführen ist. Die hohe Reaktivität der Matrixmaterialien dürfte durch den ungraphitierten Binder bewirkt sein. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß ein weiterer Effekt der Versuche, die auch auf mit katalytisch wirksamen Substanzen wie Cs-, Ag- und Mn-Nitrat dotierten Matrixmaterialien ausgedehnt wurden, der Vorschlag eines Verfahrens zur

Trennung der Graphitmatrix von den coated particles bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen war [23]. Im Gegensatz zum ursprünglich vorgesehenen Verbrennungs-Headend war nach diesem Verfahren die Trennung bereits bei Abbränden von weniger als 20 % möglich.

4.5.3 Korrosionsversuche im Grenzschichtdiffusionsbereich

Im Gegensatz zum vom Strömungszustand weitgehend unabhängigen und damit unter isothermen Bedingungen gleichförmigen Korrosionsangriff an umströmten Graphitkörpern im chemischen Bereich und im Porendiffusionsbereich, ergeben sich bei höheren Temperaturen durch den dann dominierenden Stoffübergang erhebliche Abweichungen des lokalen Korrosionsgrades vom Mittelwert. Hiermit verbundene Aspekte der Korrosion in Kugelhaufen und an umströmten graphitischen Reaktoreinbauten wurden im integralen Experiment SUPERNOVA [24] untersucht. Abb. 4.12 zeigt einen Längsschnitt durch die in einem auf max. 1500 °C aufheizbaren Rohrofen eingebauten Meßstrecke.

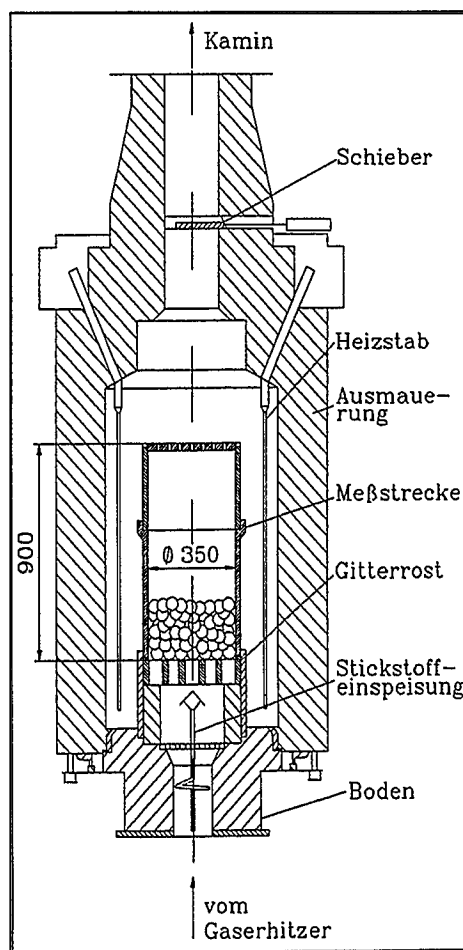


Abb. 4.12:
SUPERNOVA: Rohrofen mit
Kugelhaufen-Meßstrecke [24]

Aus einem vorgeschalteten Gaserhitzer können auf max. 1200 °C erwärmte N_2/O_2 - oder N_2/H_2O -Gemische mit einem max. Durchsatz von 250 Nm³/h bei Atmosphärendruck einge-

speist werden. Zur Nachuntersuchung der korrodierten Körper wurde eine mit einem kapazitiven Wegaufnehmer versehene halbautomatische Meßvorrichtung entwickelt, mit der geometrische Abweichungen von der Ursprungsform bei Kugeln und Zylindern vermessen werden konnten.

Ebenfalls in SUPERNOVA wurde der Einfluß der chemischen Reaktion auf den Stoffübergang an quer angeströmten Graphitzylindern von 100 mm Durchmesser als Repräsentanten der Stützstruktur in der Heißgaskammer größerer HTR untersucht [25]. Es wurde dabei Stickstoff mit 5 % Sauerstoff verwendet. Die Temperaturen lagen zwischen 850 - 1120 °C, die Reynolds-Zahlen im Bereich von 533 bis zu 2490. Diese Versuche ergaben, daß die chemische Reaktion den Stoffübergang nicht wesentlich beeinflußt und somit die Analogie zwischen Stofftransport und Wärmeübergang bei Störfallrechnungen benutzt werden kann.

5. Folgeerscheinungen der Korrosion

(W. Schenk, J. Roes)

In diesem Abschnitt sollen die Folgeerscheinungen der Korrosionsprozesse geschildert werden, die eine mögliche Freisetzung von Spaltprodukten aus den Brennelementen und aus dem Reaktorcore begünstigen.

5.1 Aerosolbildung

Durch die Korrosion der Brennelemente und der anderen graphitischen Corestrukturen mit Wasser oder Luft kann in bestimmten denkbaren Störfallsituationen auch Feststoff in Form von Graphitpartikeln aus dem Reaktorcore ausgetragen werden. Da insbesondere die innerhalb der Brennelementschüttung freigesetzten Partikeln Träger von Spaltprodukten sein können, kommt diesem Aerosol eine besondere sicherheitstechnische Bedeutung zu. In einer Reihe von Experimenten [4, 16, 26] ist der korrosionsbedingte Aerosolentstehungsprozeß untersucht worden, in dem Wasser- und Dampfeinspeisungen bzw. Lufterbrüche in das heiße graphitische Core an verschiedenen Versuchsständen simuliert wurden. Diese Untersuchungen führten zur Charakterisierung des entstehenden Aerosols, also zur Kenntnis der Aerosolparameter Partikelmassenkonzentration und Partikelgrößenverteilung sowie der Form der Partikeln und der Zusammensetzung der Reaktionsgasphase. Somit stehen diese als Ausgangsdaten für Adsorptions- und Ausbreitungsrechnungen für die Beurteilung möglicher Störfallauswirkungen zur Verfügung. Die Wechselwirkungen der Graphitpartikeln mit freigesetzten Spaltprodukten sind zwar bis heute noch weitgehend unbekannt, jedoch sind in der konventionellen Kraftwerkstechnik solche Wechselwirkungen in Form starker Konzentrationserhöhungen von Schwermetallen an Staubpartikeln nach Feuerungen bekannt.

Grundvoraussetzung für eine Partikelfreisetzung von der korrodierenden Graphitoberfläche in die Gasphase ist zunächst das Vorhandensein freiliegender Partikeln. Im unkorrodierten Zustand haften die Füllkörper, aus denen ein Graphitkörper im wesentlichen aufgebaut ist, durch poröse Binderkohlenstoffbrücken aneinander. Durch die Korrosion verschwindet diese Haftkraft auf eine Graphitpartikel, da der Korrosionsprozeß sukzessiv fortschreitet und dabei bevorzugt im offenporigen Bindergerüst abläuft. Durch die ungleich größere spezifische Oberfläche des Binders ist ein Korrosionsangriff überwiegend entlang der Korngrenzen zu erwarten. Die Verbindungen zwischen den Füllerkörnern, die durch den Graphitherstellungsprozeß entstanden sind, werden wieder zerstört. So kommt es zu freiliegenden, nur noch durch Adhäsionskräfte haftenden Graphitkörnern, die durch die Widerstandskraft des Gasstroms in die Gasphase dispergiert werden können.

Der experimentelle Nachweis dieses Korrosionsmodells konnte leicht durch Untersuchungen des losen Staubpelzes auf den korrodierten Graphitoberflächen, des innerhalb des Versuchsbehälters beim Aerosoltransport niedergeschlagenen Graphitstaubs und der ausgetragenen Aerosolpartikeln erbracht werden. Die dabei gemessenen Größenverteilungen lagen durchweg im Bereich der Größenverteilungen der Graphitpulver, die bei der Herstellung als Ausgangsmaterialien eingesetzt wurden. Daher ist das Herstellungsverfahren des jeweils untersuchten Graphits eine erste grundlegende Einflußgröße bei der Aerosolentstehung durch Korrosion [4].

Weitere wichtige Einflußparameter auf die Aerosolentstehung und -freisetzung sind die Korrosionstemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases. Der Korrosionsfortschritt ist bei einem Wassereinbruch ebenfalls ein bedeutsamer Einflußfaktor, während er beim Lufteinbruch von untergeordneter Bedeutung ist. Diese Abbrandabhängigkeit läßt sich bei der Korrosion mit Luftsauerstoff nur mit aufwendigen Experimenten in relativ kleinen Versuchsbehältern meßtechnisch erfassen. Dabei wurde festgestellt, daß die Partikelmassenkonzentration beim Lufteinbruch mit dem Korrosionsfortschritt sinkt. Da sich durch die im allgemeinen ungleichmäßige Korrosion (Shaping) bevorzugte Strömungskanäle ausbilden und dadurch Strömungsgeschwindigkeitsmaxima abgebaut werden, können auch weniger Partikeln von der Kugeloberfläche abgelöst werden [4]. In großen Versuchsanlagen wird die Abbrandabhängigkeit in erster Linie durch das sich ändernde Temperaturprofil überlagert und ist dann nicht mehr signifikant. Die wesentlichen Einflußgrößen sind daher neben der Graphitsorte die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit, die den Korrosionsvorgang und damit den Aerosolentstehungsprozeß dominieren [16].

5.1.1 Aerosolbildung bei der Korrosion mit Luftsauerstoff

Die im folgenden exemplarisch vorgestellten Meßergebnisse entstammen Versuchsreihen, bei denen die Versuchsparameter Korrosionstemperatur und Strömungsgeschwindigkeit so weit möglich während der Lufteinspeisedauer konstant gehalten wurden. Im Versuchsbehälter wurden dazu Kugelpackungen von 3,6 m Höhe aus A3-3-Brennelementgraphit auf vorgewählte Temperaturen aufgeheizt und mit drei unterschiedlichen Luftmassenströmen, charakterisiert durch die jeweilige Normgeschwindigkeit, korrodiert [16].

Die während des Versuchs in einem Absolutstaubfilter aufgefangene Gesamtstaubmenge wurde zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration auf den Volumenstrom des Reaktionsgases im Normzustand ($p_{Norm} = 1013 \text{ mbar}$, $T_{Norm} = 0 \text{ °C}$) bezogen. Der Verlauf der Partikelmassenkonzentration am Austritt der Kugelpackung ist als Funktion der Graphit-

temperatur für die drei ausgewählten Referenzgeschwindigkeiten in Abb.5.1 dargestellt, die dazugehörige gemessene Reaktionsgaszusammensetzung zeigt Tab. 5.1 auf.

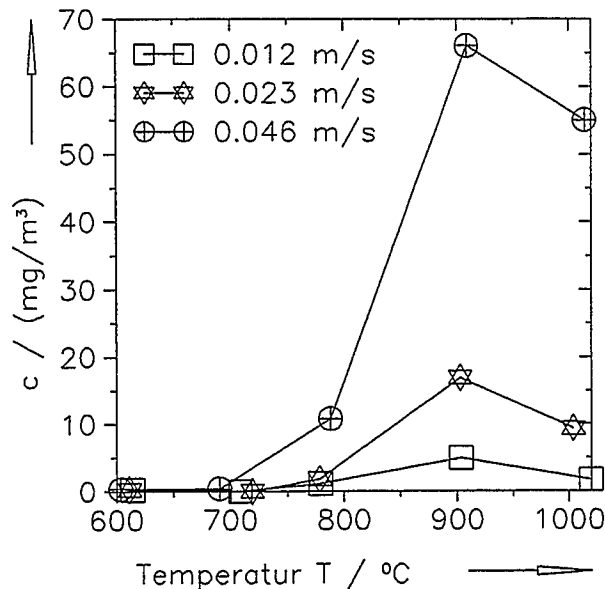


Abb. 5.1:
Partikelmassenkonzentration als
Funktion der Temperatur bei ver-
schiedenen Strömungsgeschwin-
digkeiten [16]

Tab. 5.1: Gemessene Reaktionsgaszusammensetzung [16]

Volumenanteile $\psi_{O_2}, \psi_{CO}, \psi_{CO_2}, \psi_{H_2}$ / %												
$T/^{\circ}\text{C}$	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}
600	0	3,52	18,33	0,07	0,06	3,06	18,69	0,03	1,51	3,87	16,37	0
700	0	1,01	19,70	0,12	0	0,43	20,26	0,01	0	1,30	19,53	0
800	0	3,68	18,63	0,09	0,01	2,17	19,46	0,07	0,16	1,05	20,40	0,01
900	0	12,96	12,00	0,44	0	8,57	15,93	0,38	0	5,30	18,50	0,28
1000	0	25,61	2,84	1,05	0	15,87	10,48	0,86	0	10,41	14,83	0,65
	0,012				0,023				0,046			
$v_{Norm} / \text{m/s}$												

Obwohl schon bei einer Korrosionstemperatur von 600 °C der eingebrachte Sauerstoff innerhalb der Kugelschüttung nahezu vollständig umgesetzt wird, ist das Angebot an freiliegenden Partikeln durch den Korrosionsvorgang im Übergangsgebiet vom chemischen Bereich zum Porendiffusionsbereich noch sehr gering. So kommt es bis zu Graphittemperaturen von 700 °C praktisch zu keiner nennenswerten Partikelfreisetzung. Die wenigen dispergierten Graphitpartikeln lagern sich beim Aerosoltransport durch die heiße Schüttung auf

den Oberflächen der weiter oben befindlichen Kugellagen ab oder werden beim Transport durch den im Reaktionsgas noch vorhandenen Sauerstoff verbrannt.

Bei etwa 800 °C werden die Korrosionsbedingungen für eine Partikeldispersierung günstiger, denn die Eindringtiefe des Sauerstoffs in die Graphitmatrix der Brennelemente wird nun geringer. Dadurch steigt das Angebot an freiliegenden Partikeln bis zu einem Maximum, das für alle drei verwendeten Normgeschwindigkeiten bei einer Graphittemperatur von etwa 900 °C liegt. Bei der größten Strömungsgeschwindigkeit von $v_{Norm} = 0,046$ m/s beträgt der gemessene Maximalwert etwa 65 mg/m³, bei der mittleren Strömungsgeschwindigkeit noch etwa 20 mg/m³. Die Tatsache, daß bei Graphittemperaturen von 900 °C je nach Strömungsgeschwindigkeit bereits bis zu 13 % Kohlenmonoxid im Reaktionsgas vorhanden sind, ist auf die einsetzende Vergasung der Graphitkugeln und natürlich auch der Partikeln durch die Boudourd-Reaktion zurückzuführen. Da dennoch die Maximalwerte eindeutig bei 900 °C zu finden sind, legt dies den Schluß nahe, daß in diesem Temperaturbereich der Verbrennungsvorgang in den unteren Kugellagen und das dadurch entstandene Angebot an freien Partikeln maßgeblich für die Aerosolentstehung sind. Die Vergasung der Graphitpartikeln mit dem entstandenen Kohlendioxid bei Aerosoltransport durch die Kugelschüttung hat in diesem Temperaturbereich noch keinen signifikanten Einfluß auf die Partikelmassenkonzentration.

Bei 1000 °C jedoch nimmt die Massenkonzentration durch die zunehmende Verbrennung der Füllerkörner an den Oberflächen der etwa zehn unteren Kugellagen, wo die Korrosion mit dem Luftsauerstoff nahezu vollständig abläuft, und die nun ebenfalls verstärkt auftretende Partikelvergasung beim Aerosoltransport durch die heiße Kugelpackung wieder ab.

Die gemessenen Erwartungswerte $Q_3(d_{ae})$ von gleichzeitig durchgeführten Impaktormessungen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen sind in Abb. 5.2 für eine Korrosionstemperatur von 800 °C dargestellt. Zur analytischen Beschreibung der gemessenen Größenverteilungen wurde die logarithmische Normalverteilung gewählt. Die zugehörigen Feinheitsparameter Medianwert $d_{ae,50}$ und Standardabweichung s sind in der Abbildung ebenfalls aufgeführt.

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt naturgemäß die Partikelgröße zu. Im Stokes'schen Bereich für Partikeln mit etwa $d_{ae} < 50$ µm steigt die Widerstandskraft direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit, so daß zunehmend größere Partikeln durch den Kugelhaufen transportiert werden können. Bei 800 °C ist für alle drei Geschwindigkeiten der Umsatz des Sauerstoffs zu Kohlendioxid innerhalb der Kugelpackung fast vollständig abgeschlossen. Die Boudouard-Reaktion spielt wegen der zu geringen Temperatur keine wesentliche Rolle, so daß eine Verbrennung oder Vergasung der dispersierten Partikeln beim Aerosoltransport praktisch nicht stattfindet.

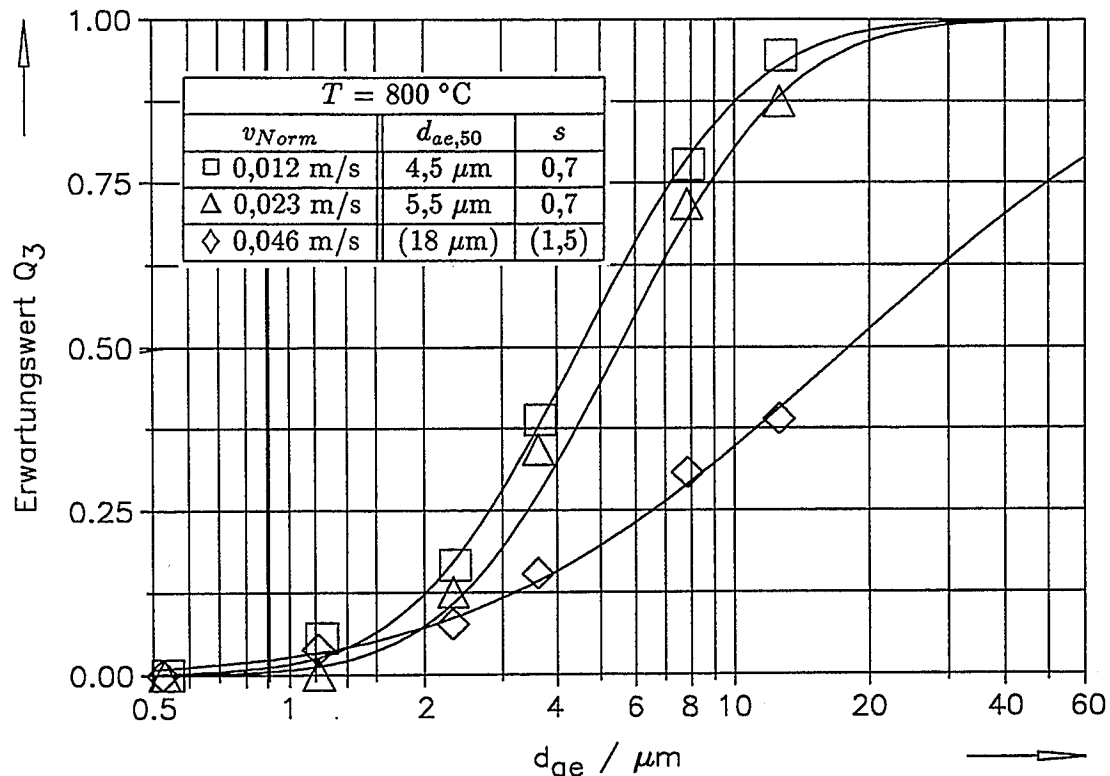


Abb. 5.2: Partikelgrößenverteilung bei einer mittleren Graphittemperatur von 800 °C [16]

Die größten Partikeln finden sich zwar bei Korrosionstemperaturen von 900 °C, wo auch die Maximalwerte der Partikelmassenkonzentration gefunden werden, die Unterschiede zu den hier gezeigten Messungen bei 800 °C sind jedoch gering. Bei 1000 °C nimmt die Partikelgröße wie auch die Massenkonzentration wieder ab. Dies kann zum einen auf die zunehmende Korrosion auch der Füllerkörner im Grenzschichtdiffusionsbereich und zum anderen auf die nun signifikanter werdende Partikelvergasung beim Transport durch die Kugelschüttung zurückgeführt werden. So ist davon auszugehen, daß sowohl Partikelmassenkonzentration als auch Partikelgröße mit weiter zunehmender Temperatur sinken werden, wie auch bereits die Messungen in [4] zeigten, die bis zu Temperaturen von 1200 °C durchgeführt wurden.

Die Feinheitparameter der logarithmischen Normalverteilung sind für die große Strömungsgeschwindigkeit $v_{Norm} = 0,046\text{ m/s}$ jeweils in Klammern angegeben, da weniger als die Hälfte der aufgefangenen Partikelmassen auf den Impaktorstufen nachgewiesen werden konnte und der Medianwert damit außerhalb des Impaktormessbereichs liegt. Der weitaus größte Massenanteil befindet sich dann in der Grobfraction, die in einem Vorabscheider niedergeschlagen wurde. Daher ist bei der großen Strömungsgeschwindigkeit die mathematische Beschreibung der Größenverteilung mit Hilfe der logarithmischen Normalverteilung nicht mehr gerechtfertigt.

So wurde die Grobfraction dieser Versuche anschließend mit einer Sedimentationswaage weiter untersucht. Das Ergebnis der Messung für den Versuch bei 800 °C ist in Abb. 5.3 zusammen mit den Meßwerten der Feinfraction durch die Impaktormessung aufgetragen. Eine RRSB-Verteilung nach DIN 66145 erlaubt hier die Beschreibung über einen weiten Größenbereich von 0,5 bis 60 µm mit einer einzigen mathematischen Beziehung. Die Feinheitsparameter d'_{ae} und n , die die RRSB-Verteilung charakterisieren, sind in der Abbildung ebenfalls angegeben.

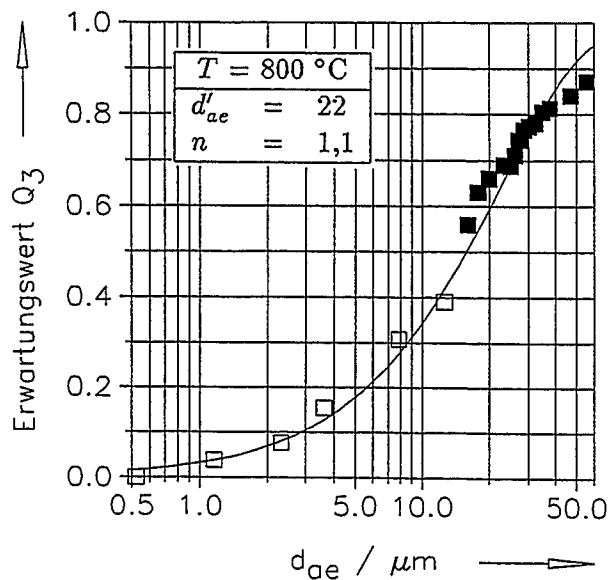


Abb. 5.3:

Partikelgrößenverteilung bei 800 °C

- Impaktormessung
- Sedimentationsmessung
- RRSB-Verteilung [16]

Die Darstellungen zeigen, daß Partikeln mit $d_{ae} > 60$ µm praktisch nicht nachgewiesen werden können. Die gemessene Größenverteilung der Aerosolpartikeln bewegen sich im Größenbereich der als Ausgangsmaterial für den Kugelgraphit A3-3 verwendeten Füllerkörner.

Vergleicht man diese Meßergebnisse des A3-3-Brennelementgraphits mit denen des Bodenreflektorgraphits ASR-1RS, so fallen die starken Unterschiede sowohl bei der Partikelgröße als auch bei der letztlich freigesetzten Partikelmenge auf. Die Massenkonzentration ist beim Reflektorgraphit ASR-1RS trotz der im Bodenreflektor herrschenden hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich zur Kugelpackung sehr gering.

Dies hat im wesentlichen wohl zwei Ursachen. Zum einen ist die Aerosolgeschwindigkeit in direkter Wandnähe bei dem ausgebildeten laminaren Geschwindigkeitsprofil, wie es in der Bohrungsstruktur des Bodenreflektors vorliegt, deutlich geringer als in der Mitte einer Bohrung, so daß auch die dadurch ausgeübte Widerstandskraft auf freigelegte Graphitpartikeln entsprechend geringer ausfallen dürfte. Zum anderen sind die durch Korrosion an der Phasengrenzfläche freigelegten Füllerkörner des Reflektorgraphits bei dem der Primärkoks bereits Korngrößen bis zu 120 µm und der Sekundärkoks bis zu 1 mm aufweist, so groß und schwer, daß sie zum überwiegenden Teil gar nicht erst in die

Gasphase dispergiert oder als Aerosolpartikeln durch den Kugelhaufen transportiert werden können. Nachdem die Graphitkörner durch das sukzessive Fortschreiten der Korrosion des offenporigen Binderkohlenstoffgerüsts freigelegt worden sind, fallen sie zu einem Großteil aufgrund ihres hohen Gewichts auf den Boden des Versuchsstands [16].

Auch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Graphitpartikeln haben gezeigt, daß je nach Graphitsorte starke Unterschiede bestehen. In Abb. 5.4a und 5.4b sind deshalb typische Graphitpartikeln aus Korrosionsversuchen vom Bodenreflektorgraphit ASR-1RS und vom Kugelgraphit A3-3 gegenübergestellt. Die unterschiedlichen Formen und Strukturen der beiden Graphitsorten sind deutlich erkennbar. Während der Kugelgraphit bei der Korrosion mit Luft kleine plättchenförmige Partikeln emittiert, werden vom Bodenreflektorgraphit grobkörnige, oftmals nahezu isometrische Bestandteile freigesetzt.



Abb. 5.4a: Partikeln aus einem Korrosionsversuch mit Reflektorgraphit



Abb. 5.4b: Partikeln aus einem Korrosionsversuch mit Kugelgraphit A3-3

Das Aerosol, das im Bodenreflektor durch die Korrosion des Reflektorgraphits mit dem eindringenden Luftsauerstoff entsteht, erhält seine Bedeutung dadurch, daß der Zustand des Aerosols am Austritt des Bodenreflektors dem Eintrittszustand in die Brennelementschüttung entspricht. Die darin dispergierte Partikelphase kann aufgrund der geringen Massenkonzentration und der ungewöhnlich großen Partikeln vernachlässigt werden. Die wegen des größeren freien Strömungsquerschnitts im Kugelhaufen dann wesentlich langsamere Reaktionsgasströmung ist nicht in der Lage, die großen Partikeln aus dem Reflektorgraphit ASR-1RS durch die Schüttung zu transportieren.

Für den Fall eines Lufteinbruchs in das Core eines Hochtemperaturreaktors kann man also davon ausgehen, daß ein Aerosol aus Reaktionsgas und darin dispergierten Graphitpartikeln in erster Linie durch die Korrosion der Brennelemente entsteht. Durch die Verwendung feinkörniger Ausgangsmaterialien mit mittleren Korndurchmessern von 10 bis 30 μm und der beim Herstellungsprozeß mit 1800 °C sehr niedrigen Graphitierungstemperatur, weist der Brennelementgraphit A3-3 eine deutlich ausgeprägtere Neigung zur Aerosolbildung auf als bei Temperaturen oberhalb von 2700 °C wärmebehandelte Graphite.

Die dabei von der Partikelphase zur Adsorption von Spaltprodukten zur Verfügung gestellte Oberfläche kann leicht mit Hilfe der jeweils gewählten mathematischen Funktion zur Beschreibung der Größenverteilung unter Berücksichtigung der Partikelform abgeschätzt werden. So ergab beispielsweise eine Berechnung der spezifischen Oberflächen der Partikelphasen bei Korrosionstemperaturen von 800 °C Werte von etwa 2 m^2/g und stimmte damit recht gut mit den durch Gasadsorption ermittelten spezifischen Oberflächen der Ausgangsmaterialien überein.

Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß die bekannten Abscheidephänomene für Partikeln beim Aerosoltransport, Sedimentation, Diffusion und Thermophorese im vorliegenden Fall wegen der überwiegend vertikalen Strömungswege und der auftretenden Partikelgrößen wohl zu vernachlässigen sind. Daher muß im Rahmen von konservativen Betrachtungen bei ungünstig angeordneten Leckagen davon ausgegangen werden, daß der größte Teile der Graphitpartikeln, die den Kugelhaufen verlassen können, auch aus dem Primärkreis freigesetzt werden.

5.1.2 Aerosolbildung bei der Korrosion mit Wasser

Ein Wassereinbruch in den Kern eines Hochtemperaturreaktors ist als wichtiger Auslegungstörfall zu betrachten. Bei Anlagenkonzepten, bei denen sich der Dampferzeuger oberhalb des Reaktorcores befindet, kann Wasser aus defekten Dampferzeugerrohren direkt auf den Kugelhaufen tropfen. Auch bei Anlagen, bei denen die Dampferzeuger seitlich vom Reaktorkern angeordnet sind, ist ein Eindringen von Wassertropfen vorstellbar, die vom Gasstrom mitgerissen werden. Dadurch kann es zu einer Aerosolentstehung kommen, wobei das Aerosolsystem, wie schon für den Lufteinbruch diskutiert, wiederum aus einer Reaktionsgasphase und darin dispergierten Graphitpartikeln besteht.

Die diesbezüglichen Untersuchungen zur Aerosolentstehung durch die Korrosion von Brennelementen mit Wasser oder Wasserdampf sind in [26] ausführlich dargestellt worden. Demnach sind die Korrosions- und Strömungsbedingungen eines Einbruchs von flüssigem

Wasser in Form von Tropfen oder eines Wasserstrahls nicht mit denen eines Eindringens von Wasserdampf in eine heiße Graphitkugelschüttung vergleichbar, obwohl die Vergasung des Graphits und damit die Messung der Reaktionsgaszusammensetzung zu quantitativ gleichen Ergebnissen führt. So konnten bei einer von unten erfolgten Dampfeinspeisung in einen zylinderförmigen Versuchsbehälter mit einer Höhe von 540 mm und einem Durchmesser von 219 mm, der 80 Graphitkugeln in neun Lagen enthielt, keine Graphitpartikeln im Reaktionsgas nachgewiesen werden. Die bei den gewählten Dampfeinspeiseraten von 0,5 g/s erreichten Reaktionsgasgeschwindigkeiten waren zu gering, um Graphitpartikeln von der korrodierenden Oberfläche abzulösen oder gar den Partikeltransport gegen die Richtung der Schwerkraft durch den Kugelhaufen zu ermöglichen. Daher lag der Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen in [26] auch beim Eindringen bzw. Einspeisen von flüssigem Wasser in eine Graphitkugelschüttung.

Der Phasenwechsel der Wassertropfen zu Wasserdampf auf den heißen Graphitoberflächen führt zu gänzlich anderen Strömungs- und Korrosionsbedingungen. Hier spielt insbesondere das Leidenfrost-Phänomen eine große Rolle. Ein Wassertropfen, der sonst innerhalb weniger Sekunden auf einer heißen Oberfläche verdampft, benetzt mit zunehmender Temperatur der Oberfläche diese plötzlich nicht mehr, nimmt mehr und mehr Kugelgestalt an und benötigt zur vollständigen Verdampfung eine um ein Vielfaches längere Zeit. Die Dampfschicht, die sich zwischen dem Tropfen und der heißen Oberfläche gebildet hat, läßt aufgrund ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit nur eine geringe Wärmezufuhr zum Tropfen zu. Als Leidenfrost-Temperatur bezeichnet man die Temperatur, bei der sich ein solcher Dampffilm vollständig ausgebildet hat und eine stabile Filmverdampfung einsetzt. Für das System Graphit-Wassertropfen wird diese Temperatur mit etwa 400 °C angegeben.

In [26] wurde zunächst die Verdampfungsrate eines ruhenden Tropfen auf einer heißen Graphitoberfläche gemessen, um damit die radiale Dampfgeschwindigkeit im Spalt zwischen Graphitoberfläche und Tropfenunterseite sowie die Wärmedurchgangszahl für dieses System abschätzen zu können. Um die Eindringtiefe von Tropfen in eine heiße Graphitkugelschüttung bestimmen zu können, wurden auch Messungen an sich bewegenden Tropfen durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß die Verdampfungsrate eine Funktion der Tropfengröße, der Graphittemperatur und der Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Graphitoberfläche ist.

Beobachtungen bei der Einspeisung von Wasser in eine heiße Graphitkugelschüttung mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera zeigten, daß der Wasserstrahl im Bereich der Schüttungsoberfläche zerspritzt und kleine Tropfen bildet, deren Volumen 0,1 ml nicht überschreitet. Da größere instabile Tropfen spätestens beim Aufschlag in der darunterliegenden Kugellage zerteilt werden, dringt Wasser somit in Form kleiner Tropfen in die

Schüttung ein. Die auf der Basis dieser Experimente berechnete Eindringtiefe von Tropfen mit einem Volumen von 0,1 ml ergab das bemerkenswerte Resultat, daß sie beispielsweise bei einer Graphitoberflächentemperatur von 1 000 °C rund 5 m in eine Kugelschüttung eindringen können. Die berechneten Eindringtiefen sind in Abb. 5.5 als Funktion des Tropfenvolumens für verschiedene Kugelschüttungstemperaturen dargestellt. Korrosion und damit verbundene Aerosolentstehung bleiben also nicht nur auf die oberen Kugellagen begrenzt.

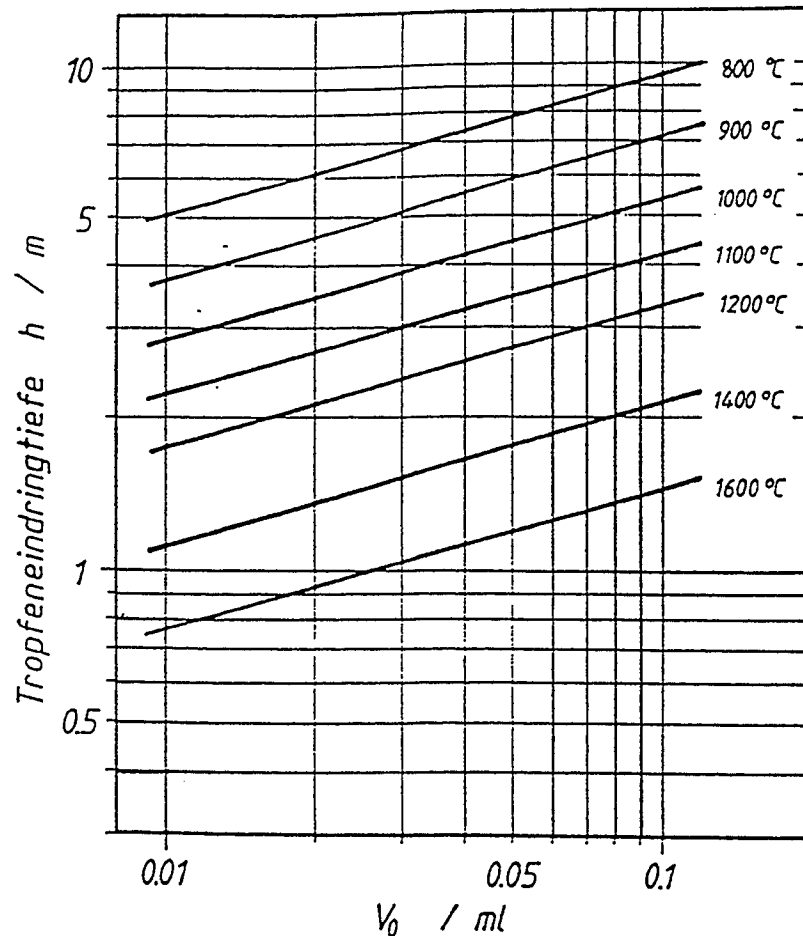


Abb. 5.5: Eindringtiefe von Wassertropfen in eine heiße Graphitkugelschüttung [26]

Die Untersuchung des bei der Wassereinspeisung erzeugten Aerosols zeigte, daß der Aerosolentstehungsprozeß auf ein Zusammenwirken der Korrosion durch Wasserdampf und des Leidenfrost-Phänomens zurückzuführen ist. Die in die Schüttung eindringenden kleinen Wassertropfen erfahren bei Graphittemperaturen oberhalb von 400 °C die Phasenumwandlung in Form einer Filmverdampfung auf den heißen graphitischen Oberflächen. Die chemischen Reaktionen des sich unter den Tropfen bildenden Wasserdampfs, die bevorzugt mit den chemisch reaktiveren Binderbrücken ablaufen, führen zu freiliegenden Füllerkörnern, deren Haftkräfte durch die auftretenden hohen Strömungskräfte im Spalt zwischen Tropfen und Graphitoberfläche überwunden werden können. Die Partikelfreilegung und Aerosolbildung hängt dabei zum einen ganz wesentlich von der Korrosionsart ab, die von der Graphit-

temperatur bestimmt wird. Die freigesetzte Massenkonzentration der Graphitpartikeln sowie die Partikelgrößenverteilung sind zum anderen in starkem Maße vom Vorkorrosionsgrad der Kugelschüttung, einem Parameter, der den Korrosionsfortschritt charakterisiert, abhängig. Die Partikelmassenkonzentration und auch die Größenverteilung, die im allgemeinen im Größenbereich der eingesetzten Füllermaterialien liegt, werden mit steigendem Vorkorrosionsgrad zu größeren Werten verschoben. Dies zeigt, daß die Struktur der Oberfläche durch die Korrosion zunehmend geschwächt und auch die Freisetzung größerer Partikeln ermöglicht wird, die aus mehreren noch untereinander verbundenen Füllerkörnern bestehen. Messungen der Partikelmassenkonzentration an dem bereits erwähnten Versuchsbehälter, deren Ergebnisse in Abb. 5.6 dargestellt sind, ergaben beispielsweise im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1100 °C zu Beginn der Versuchsreihe Werte unterhalb von 0,3 g/m³. Mit zunehmendem Korrosionsgrad steigt die Partikelmassenkonzentration bis auf etwa 1 g/m³ an. Damit liegen die Werte für die Partikelmassenkonzentration im Vergleich zu den oben beschriebenen Experimenten zum Luftenbruch wesentlich höher.

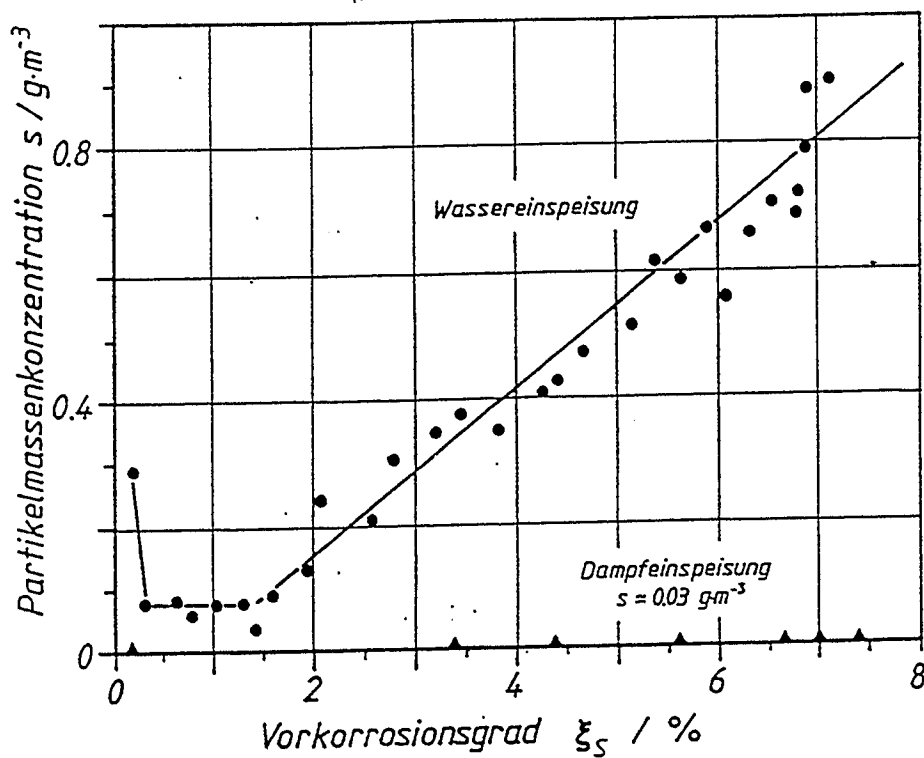


Abb. 5.6: Partikelmassenkonzentration in Abhängigkeit vom Korrosionsgrad [26]

5.2 Brennelementschädigung

Bei den in [4] und [16] beschriebenen Versuchsergebnissen zur Graphitkorrosion mit Luft-sauerstoff bzw. zur Vergasung mit Kohlendioxid stellt der Abbrand immer den über die ur-

sprünglich vorhandene äußere Oberfläche einer Kugellage gemittelten Wert dar. In der Tat variieren die gemessenen Masseverluste innerhalb einer Kugellage jedoch erheblich und es konnte eine Streubreite von $\Delta m_{\max} / \Delta m_{\min} \approx 3$ festgestellt werden. Auch die Verteilung des Abbrandes auf der Oberfläche eines einzelnen Brennelementes ist sehr ungleichmäßig und führt so zur Ausbildung von Oberflächenprofilen. Durch dieses sogenannte **Shaping** kann es wesentlich früher zu einer Freisetzung von Spaltprodukten kommen, als dies bei einem homogenen Korrosionsangriff der Fall wäre und die Reaktion gleichmäßig über der gesamten Oberfläche des Brennelements verteilt wäre.

Mit einer Kugelmeßvorrichtung ist eine systematische Vermessung von Graphitkugeln, die unter Störfallbedingungen korrodiert wurden, vorgenommen worden [27]. Diese Kugelmeßvorrichtung erlaubt es, den Radius r eines korrodierten Brennelementes computergesteuert an 720 Meßpunkten zu bestimmen. Die so gewonnenen Meßwerte ermöglichen die Berechnung der Oberfläche und des Volumens des untersuchten Elements. Mit dem daraus bestimmbareren volumenäquivalenten Radius r_{vol} sowie dem ursprünglich vorhandenen Radius von $r_o = 3$ cm und dem kleinsten gemessenen Radius r_{\min} kann dann ein Shaping-Faktor δ definiert werden

$$\delta = \frac{r_o - r_{\min}}{r_o - r_{\text{vol}}},$$

der ein Maß für die Größenordnung des selektiven Korrosionsangriffs darstellt und die Abweichung von einer homogenen Korrosion beschreibt. Weist ein korrodiertes Brennelement noch Kugelform auf, so gilt demnach $\delta = 1$, mit zunehmender Formänderung und Abweichung von der Kugelform wird der Wert für δ dann größer. In Tab. 5.2 sind beispielhaft einige Ergebnisse dieser Messungen aufgeführt, die die wesentlichen Zusammenhänge aufzeigen sollen. Dazu sind die Meßwerte von sechs Graphitkugeln ausgewählt worden, die bei Temperaturen von etwa 800 °C bzw. 1000 °C und jeweils drei unterschiedlichen Strömungsnormgeschwindigkeiten korrodiert wurden.

Bei Temperaturen unterhalb von 650 °C, läuft die Brennelementkorrosion im chemischen Bereich und damit relativ gleichmäßig im porösen Gefüge des Graphits ab. Der Korrosionsangriff ist dadurch homogen auf das gesamte Kugelvolumen verteilt, so daß die ursprüngliche Form und auch der Durchmesser der Kugel nach dem Korrosionsversuch erhalten bleibt. Der Strömungszustand des Reaktionsgases und die Stoffübergangsverhältnisse haben praktisch keinen Einfluß auf die Reaktion. Für eine so korrodierte Graphitkugel wird $\delta \approx 1$ gelten.

Die Tabelle zeigt die mit steigender Temperatur ebenfalls zunehmende Bedeutung des jeweiligen Korrosionsbereichs für den Shaping-Effekt. Bei Temperaturen von ca. 800 °C läuft

die Korrosion im Porendiffusionsbereich ab und der Einfluß des Stofftransports führt nun zu einer merklich ungleichmäßigen Korrosion des Brennelements. Die Werte für δ liegen hier im Bereich zwischen 3 und 5, wobei sie mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit abnehmen.

Tab. 5.2: Zusammenstellung einiger Ergebnisse der Kugelmeßvorrichtung

Temperatur	Geschwindigkeit	Masseverlust	Volumen	Radius	vol. Radius	δ
$T / ^\circ\text{C}$	$v_{\text{Norm}} / (\text{cm/s})$	$\Delta m / \text{g}$	V / cm^3	$r_{\text{min}} / \text{mm}$	$r_{\text{vol}} / \text{mm}$	
838,7	1,25	16,35	103,12	25,91	29,10	4,52
826,0	2,33	16,89	102,91	26,80	29,08	3,47
870,8	5,60	18,90	102,16	27,04	29,00	2,97
1021,2	1,26	10,05	108,36	25,23	29,58	11,28
1037,1	2,35	10,05	107,20	26,54	29,47	6,58
1007,6	5,01	16,98	102,80	25,19	29,06	5,15

Bei Temperaturen von etwa 1000 °C findet die Korrosion im Grenzschichtdiffusionsbereich statt und die chemische Reaktion läuft unmittelbar an der äußeren Oberfläche der Graphitkugel ab. An der stark veränderten Form ist auch die starke Ungleichförmigkeit des Stoffübergangs, der jetzt die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, zu erkennen. Der Shaping-Faktor δ , der nun im Bereich von 5 - 12 liegt, nimmt auch hier wieder mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ab.

Die Bedeutung der Strömungsgeschwindigkeit für den Shaping-Effekt kann aus einer Betrachtung der Strömungsform abgeleitet werden. In Kugelschüttungen ist die Strömung nur für sehr kleine Reynolds-Zahlen streng laminar. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit und damit auch steigender Reynolds-Zahl wird der Turbulenzgrad der Strömung rasch größer. Dadurch nimmt die Inhomogenität der Strömung zu, denn der Massenstrom wird durch die nun auftretenden Verwirbelungen gleichmäßiger über den zur Verfügung stehenden Querschnitt verteilt. Dies führt dann zu einer Abnahme der selektiven Korrosion, was sich auch in einer Abnahme des Shaping-Faktors niederschlägt.

Die drei in Abb. 5.7 gezeigten Graphitkugeln veranschaulichen den oben beschriebenen wichtigen Einfluß der Korrosionstemperatur auf den Shaping-Effekt. Mit steigender Temperatur werden die ungleichmäßigen Stofftransportverhältnisse, die durch die inhomogene Strömungsverteilung verursacht werden, immer bedeutsamer für den Korrosionsprozeß, so daß damit auch der Shaping-Effekt zunimmt. Die abgebildeten Brennelemente weisen jeweils einen Abbrand von etwa 300 mg/cm², also einen Masseverlust von etwa 30 g auf, und

wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_{Norm} = 0,012 \text{ m/s}$ korrodiert. Während die bei 650 °C korrodierte Graphitkugel noch nahezu kugelförmig ist, zeigt das einer Temperatur von 840 °C ausgesetzte Element schon eine deutliche Formänderung. Demgegenüber verstärkt sich der Shaping-Effekt mit zunehmender Temperatur, wie das dritte bei 1030 °C korrodierte Brennelement verdeutlicht.

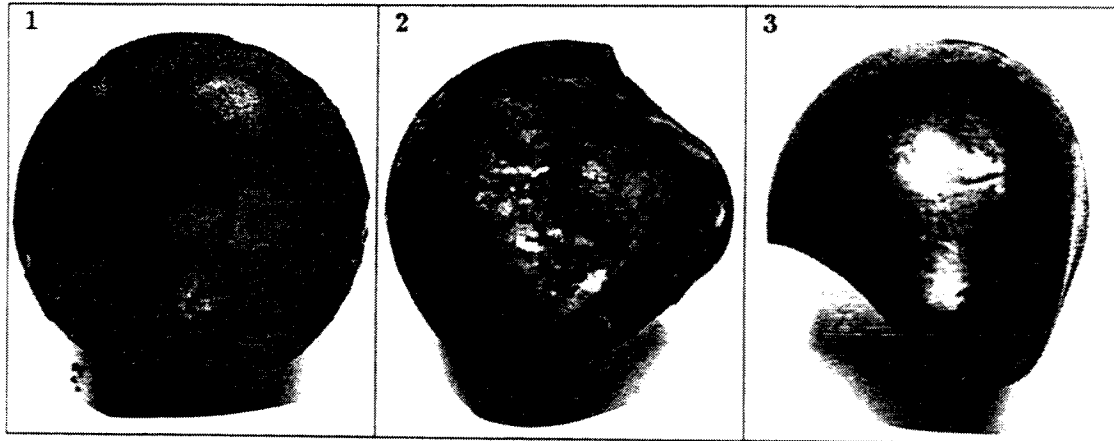


Abb. 5.7: Korrodierte Brennelemente: 1 bei 650 °C , 2 bei 840 °C , 3 bei 1030 °C

5.3 Bildung zündfähiger Gasgemische

Grundsätzlich besteht bei einem Hochtemperaturreaktor aufgrund seines graphitischen Coreaufbaus die Möglichkeit, daß bei einem Störfall mit Luft- oder Wassereinbruch durch die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen Gasgemische gebildet werden, die mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft zündfähig sein können. Allgemein werden in der Verbrennungslehre Explosionsgrenzen und Zündgrenzen unterschieden. Für ein gegebenes Brennstoff-Oxidator-Gemisch sind Explosionsgrenzen Druck- und Temperaturwerte, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit explosionsartig ansteigt. Im Gegensatz dazu geben Zündgrenzen obere und untere Gemischgrenzen an, zwischen denen bei gegebenem Druck und Temperatur eine Flammenausbreitung möglich ist. Nach erfolgter Zündung kann die Verbrennung dann je nach Gemischzusammensetzung und Turbulenzbedingungen in Form einer laminaren Deflagration (Unterschallvorgang) oder auch einer Detonation (Überschallvorgang) ablaufen.

5.3.1 Zündfähige Gasgemische durch Luftkorrosion

Beim Einbruch großer Luftmengen wird mit steigenden Coretemperaturen über die Boudouard-Reaktion zunehmend Kohlenmonoxid gebildet. Hierdurch kann sich beim Austritt des Reaktionsgases in die Atmosphäre des Reaktorschutzgebäudes ein Gasgemisch ausbilden, das entsprechend seiner Zusammensetzung aus Luft, Helium, Kohlendioxid und

Kohlenmonoxid zündfähig oder sogar explosiv sein könnte. In Abb. 5.8 ist die Zündgrenze für Gasmischungen aus Luft, Kohlenmonoxid und Helium dargestellt.

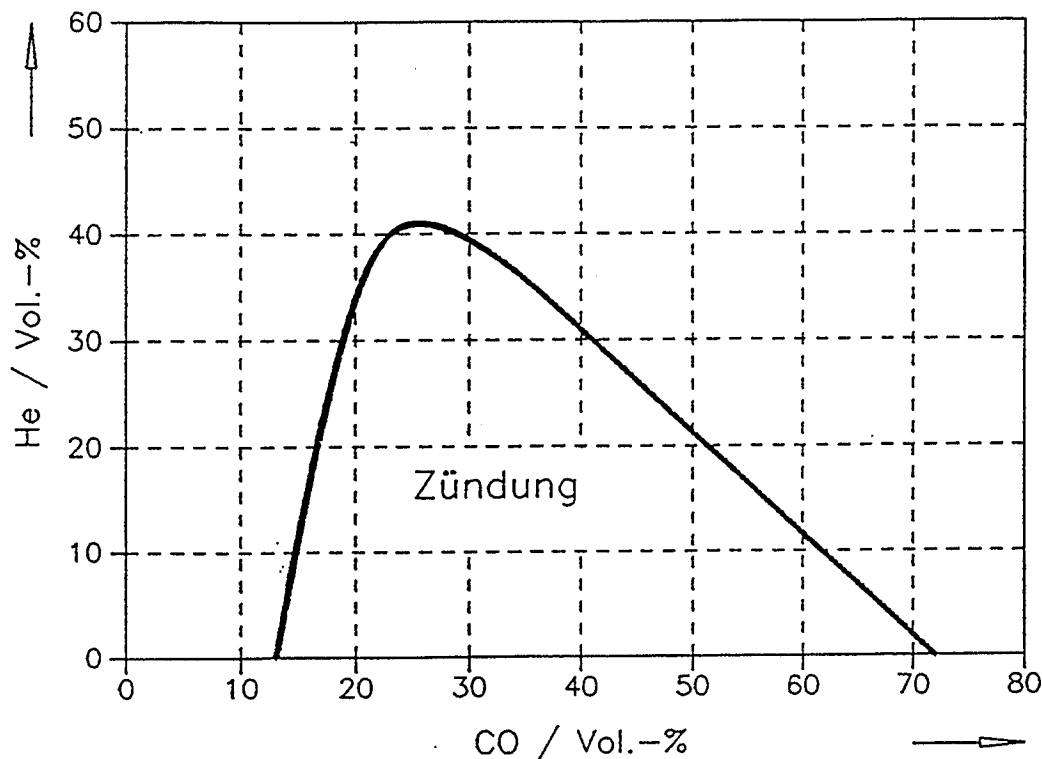


Abb. 5.8: Zündgrenze für das System Luft-Kohlenmonoxid-Helium

In Luft bildet Kohlenmonoxid in einem Volumenbereich von etwa 14 bis 73 % zündfähige Gemische. Durch das Helium, das nach Druckentlastung immer in bestimmten Mengen vorhanden sein wird, werden die Zündgrenzen entsprechend verschoben. So sind oberhalb eines Volumenanteils Helium von 40 % keine zündfähigen Gemisch möglich. Für genauere Analysen sind natürlich insbesondere die lokalen Gaszusammensetzungen aufgrund inhomogener Verteilungen zu beachten. Darüber hinaus kann aber auch Graphitstaub aus dem Primärkreis ins Reaktorschutzgebäude ausgetragen werden. Besondere Beachtung gilt hierbei dann den Reaktionen von Staub-Luft-Gemischen, die in Gegenwart von Gas-Luft-Gemischen ablaufen. Selbst wenn die Gaskonzentrationen unterhalb der Zündgrenze liegen, sind bei diesen sogenannten hybriden Gemischen Explosionen möglich.

5.3.2 Zündfähige Gasgemische durch Wasserkorrosion

Die Graphitkorrosion nach der endothermen heterogenen Wassergasreaktion findet erst ab 850 °C mit nennenswerter Reaktionsgeschwindigkeit statt. Pro kg umgesetzten Wassers werden dann 0,667 kg Graphit korrodiert. Da bei dieser Reaktion Kohlenmonoxid und Wasserstoff entstehen, ist unter Umständen die Bildung von explosiblen Gasgemischen möglich. Während bei geschlossenem Primärkreis unter Heliumatmosphäre keine Explosi-

onsgefahr besteht, da dort kein Sauerstoff vorhanden ist, kann nach Ansprechen von Sicherheitsventilen ein Gasgemisch in die Reaktorhalle strömen, welches zündfähige Komponenten in Form von Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthält. In bestimmten Konzentrationen ist dieses Gemisch mit dem Sauerstoff in der Reaktorhalle reaktionsfähig. Abb. 5.9 zeigt das Gebiet der zündfähigen Mischungen in Abhängigkeit der Luft-, Helium- und Wassergaskonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

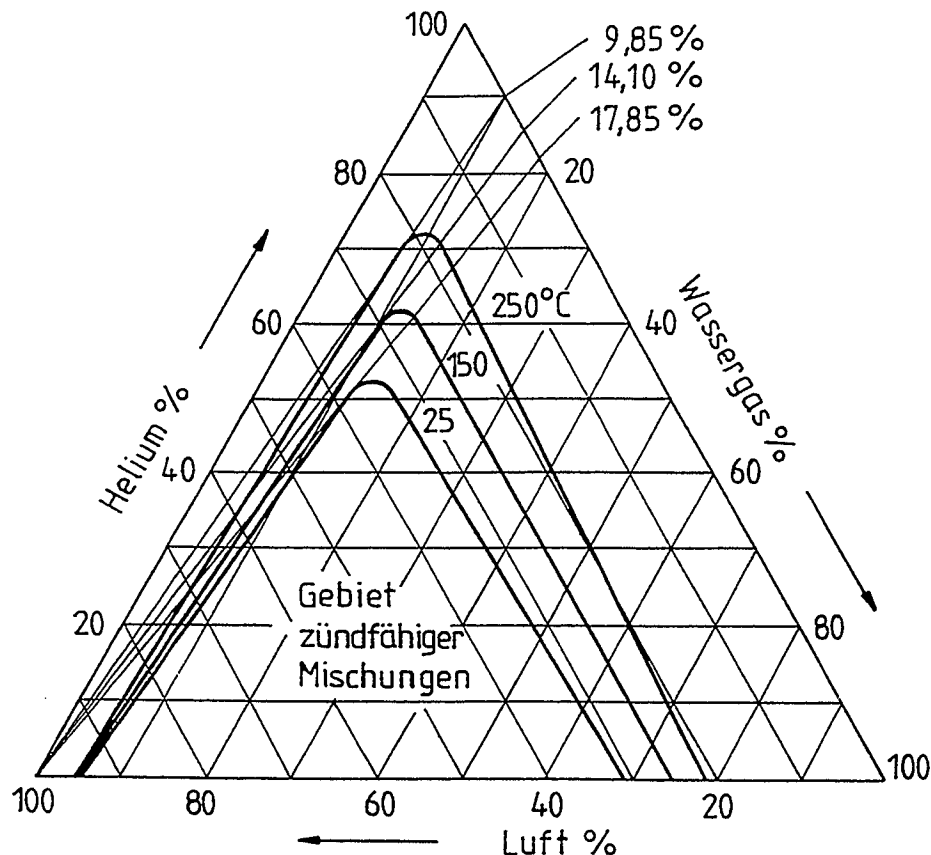


Abb. 5.9: Zünddiagramm eines Gasgemisches aus Helium, Wassergas und Luft

Die Zündfähigkeit nimmt mit wachsender Gastemperatur zu, da dann die benötigte Aktivierungsenergie für die Reaktion kleiner wird. Auf der linken Seite der Abbildung sind die Sicherheitsgrenzen für die Wassergasanteile aufgetragen. Bleibt die Wassergaskonzentration unter 9,85 %, so ist dieses Gemisch bei einer Temperatur unter 250 °C generell nicht zündfähig. Bei einer Temperatur von 150 °C liegt die Zündgrenze über 14,1 %. Bei Raumtemperatur wird die Grenze einer Reaktion erst bei 17,85 % erreicht.

Insbesondere wenn Wassergas sich inhomogen verteilt, kann es zu lokalen Reaktionen mit dem Luftsauerstoff in der Reaktorhalle kommen. Die freiwerdende Energie bringt dann eine Temperaturerhöhung der Reaktorhallenluft und einen Druckaufbau mit sich. Beim hypothetischen Störfall eines Wassereintruchs, bei dem eine praktisch unbegrenzte Menge Wasser in den Reaktor eindringt, kann es auch zu einer massiven Wassergasfreisetzung kommen.

5.4 Schädigung der coated particles durch Luftkorrosion

Wenn der Korrosionsangriff auf die Brennelemente bis in die Brennstoffzone hinein reicht, sind die dadurch freigelegten **coated particles** ebenfalls einem Korrosionsangriff ausgesetzt. Zum Korrosionsverhalten von coated particles mit Luft liegen bis heute allerdings nur sehr wenige experimentelle Daten vor. Im Rahmen eines Sicherheitssofortprogramms wurden bei der Firma HOBEG Korrosionsversuche an Schüttungen aus TRISO-Partikeln durchgeführt [11]. Dabei sollte überprüft werden, inwieweit die SiC-Schicht der TRISO-Partikeln einem solchen Korrosionsangriff widersteht, und mit welcher Geschwindigkeit die äußere Pyrokohlenstoffschicht abbrennt. Dabei zeigte sich, daß bei einer Temperatur von 1100 °C und Korrosion an Luft die äußere umgebende Pyrokohlenstoffschicht in weniger als 40 Minuten vollständig abbrannte. Der Partikeldefektanteil stieg dadurch gegenüber in Argon getemperten Proben um einen Faktor 6 auf eine Defektrate von $1,3 \cdot 10^{-4}$ an. Bei den hier untersuchten TRISO-Partikeln handelte es sich um unbestrahlte Proben, die weder durch den Spaltgasinnendruck noch durch die Bestrahlung einer zusätzlichen Belastung ausgesetzt waren. Bei bestrahlten coated particles wird man sicher davon ausgehen müssen, daß sich der Defektanteil weiter erhöht. Die Spaltproduktrückhaltung in defekten coated particles läßt sich näherungsweise anhand von Bestrahlungsexperimenten beurteilen, die an unbeschichteten UO_2 -Partikeln in Ausheiztests gewonnen wurden. In Tab. 5.3 ist der Freisetzungsanteil einiger wichtiger Spaltprodukte aus solchen unbeschichteten UO_2 -Partikeln als Funktion der Ausheiztemperatur zusammengestellt [28]. Demnach wird bei einer Temperatur von 1600 °C nahezu das gesamte Inventar an Spaltprodukten aus dem Brennstoffkern freigesetzt; eine Ausnahme bildet hier lediglich Strontium, das zu 97 % zurückgehalten wird. Der Anstieg des Defektpartikelanteils durch Korrosion wird somit zu einer erhöhten Freisetzung radioaktiver Spaltprodukte aus den Brennelementen führen.

Tab. 5.3: Freisetzungsanteil wichtiger Spaltprodukte aus unbeschichteten UO_2 -Kernen [28]

$T / ^\circ\text{C}$	J 131	Xe 133	Cs 137	Ag 110m	Sr 90
1400	0,08	0,03	0,06	0,8	-
1600	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1	0,03

5.5 Schädigung der coated particles durch Wasserdampf

Bei Störfallsequenzen, bei denen Wasser in den Primärkreis und damit in das Reaktorkern gelangen kann, wird die Spaltproduktrückhaltung von Brennstoffpartikeln mit intakter TRISO-Beschichtung nicht beeinträchtigt, jedoch kann sich die Spaltgas- und Jodfreisetzung erhöhen.

zung aus freiem Brennstoff erhöhen. Umfangreiche Untersuchungen zeigten, daß in einem HTR mit modernen Brennelementen mit UO_2 -TRISO-Partikeln die dominierende Freisetzungsquelle herstellungsbedingte Defektpartikel sind [29]. Von besonderer Bedeutung für das Genehmigungsverfahren ist die Freisetzung der Jodnuklide. Wasserdampf im Spülgas Helium kann in Sonderfällen zur vollkommenen Spaltgas/Jodfreisetzung aus Brennstoff führen, wie beim Bestrahlungsexperiment HFR-B1 der USA in Petten gezeigt wurde. In Abb. 5.10 ist die Kr 85m- und die Xe 133-Freisetzung aus hochabgebrannten UCO-Abbrandpartikeln während der Zugabe von Wasserdampf aufgetragen [30].

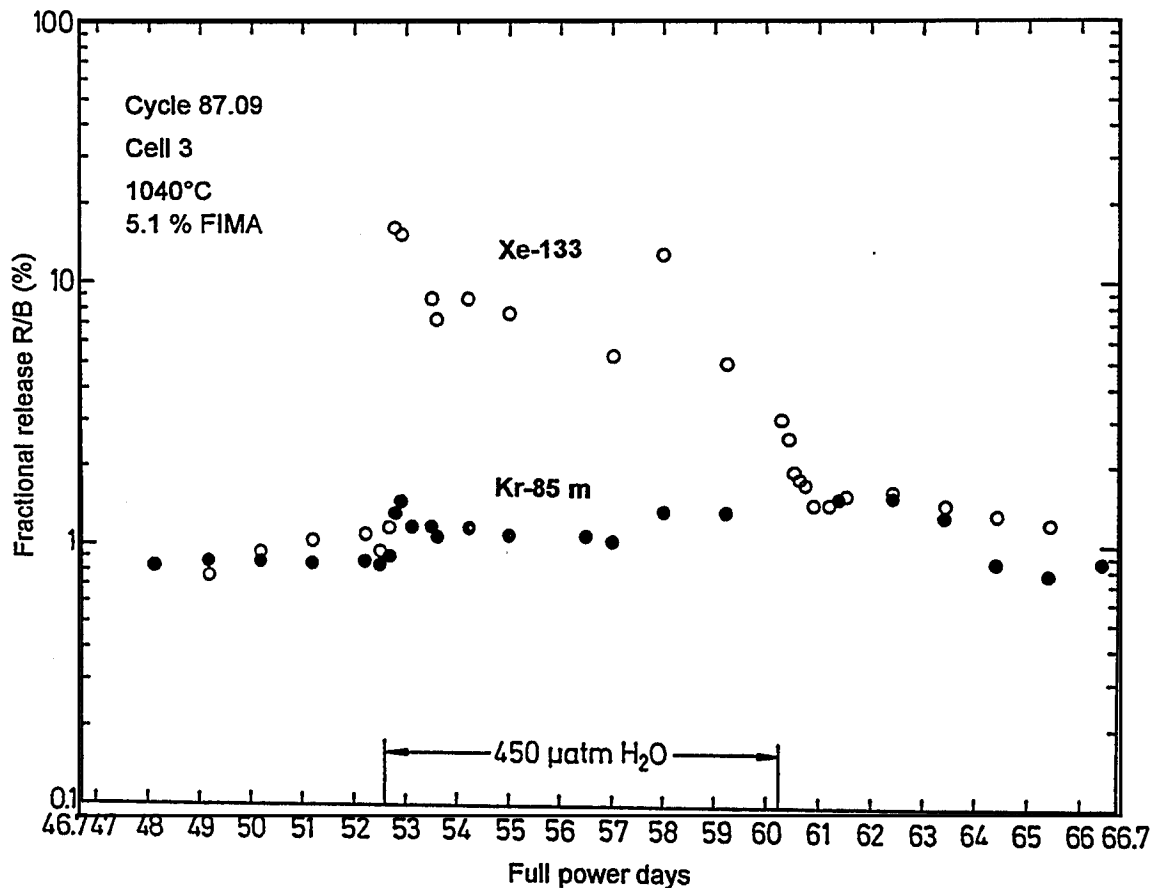


Abb. 5.10: Spaltgasfreisetzung aus Defektpartikeln in HFR-B1/Kapsel 3 compacts bei zeitweiser Wasserdampfinjektion

Ebenso wie beim Experiment HRB-17 in Oak Ridge, bei dem auch zeitweise Wasserdampf injiziert wurde, ergibt sich ein typisches Freisetzungsverhalten [31]. Nach der Zugabe von Feuchte stellt sich zunächst eine starke Freisetzungserhöhung (burst), insbesondere des längerlebigen Xe 133 ein. Die Freisetzungsrates sinkt dann auf eine niedrigere Gleichgewichtsfreisetzung ab, die aber noch deutlich über der Freisetzung vor der Wasserdampfinjektion liegt. Nach Ende der Befeuchtung sinkt die Freisetzungsrates innerhalb mehrerer Tage wieder nahezu auf den Wert vor der Feuchtezugabe ab. Feuchte wirkt sich damit auf die Spaltgasfreisetzung ähnlich wie eine Temperaturerhöhung aus.

sind. Da sich das Kr 85 mit einer Halbwertszeit von 10,8 Jahren während der Bestrahlung kontinuierlich aufbaut und sich kein Entstehungs-/Zerfallsgleichgewicht einstellt, kann nur eine R/N (l/s)-Freisetzungsrates angegeben werden. Mit Tab. 5.4 wird eine Übersicht der untersuchten Brennstoffproben und deren Bestrahlungsbelastung gegeben.

Tab. 5.4: Daten der in KORA bei 800 °C mit zeitweisen Wasserdampfinjektionen geheizten Brennstoffproben

fuel sample	sample type	kernel	defective particles / %	Irradiation conditions		
				burnup / % FIMA	fast fluence 1E25 (1/m ²) E > 0,1 MeV	irradiation temperature (°C)
AVR GLE3, 89/30	sphere	UO ₂	<2E-4	9,0	2,6	max .surface temperature 1000 - > 1280
AVR GLE3, 92/8	sphere	UO ₂	<2E-4	9,0	2,6	
AVR GLE3, 92/7	sphere	UO ₂	<2E-4	9,0	2,7	
AVR GLE3, 73/8	kernels	UO ₂	100	4,7	0,8	
AVR GLE3, 92/29	kernels	UO ₂	100	9,2	2,7	
HFR-B1, 2.2 + 2	compacts	UCO	10	21,8	6,6	880-1230
HFR-B1, 3.2+2	compacts	UCO	10	19,5	5,1	820-1050
HFR-B1, tr. 3-7a	kernels	UCO	100	19,5	5,1	820-1050
HFR-B1, tr. 3-7a	kernels	UCO	100	19,5	5,1	820-1050

Die Proben wurden alle bei 800 °C und im allgemeinen zeitweise niedriger Feuchte (1 kPa) und im Anschluß dann hoher Feuchte (50 kPa) untersucht. Die Temperatur von 800 °C wurde für diese erste Versuchsreihe gewählt, weil es eine typische Betriebstemperatur für einen Hochtemperaturreaktor ist und sie außerdem im Grenzbereich der Temperaturen liegt, bei denen die Diffusion von Feuchte in den Matrixgraphit noch hoch ist. Moderne Kugelbrennelemente mit UO₂-TRISO-Partikeln können, wie burn leach Untersuchungen zeigten,

durchschnittlich ein herstellungsbedingtes Defektpartikel in zwei Kugelbrennelementen enthalten [29]. Allerdings wurden in der Mehrzahl der Brennelemente keine beschädigten Partikeln gefunden, dafür in einzelnen Brennelementen drei.

Bei den drei geheizten AVR-GLE3-Brennelementen mit UO_2 -TRISO-Partikeln wurden in zwei Fällen feuchtebedingte Kr 85-Freisetzen gemessen (Abb. 5.12 und 5.13), während bei einem Brennelement überhaupt keine Freisetzung nachweisbar war (Tab. 5.5). In den Abbildungen sind die gemessenen Freisetzen bzw. Freisetzungsraten bezogen auf das Gesamtinventar der Kugelbrennelemente enthalten. Da bei dieser Brennelementsorte Reaktorexperimente bewiesen, daß bestrahlungsbedingte Partikeldefekte nicht auftreten [29], werden die Kr 85-Freisetzen in Abb. 5.12 und 5.13 auf Partikelschäden zurückgeführt, die von der Herstellung herrühren. Die Kerne dieser Defektpartikeln können während des Herstellungsprozesses bei der abschließenden Wärmebehandlung bei 1950 °C zudem teilweise karbidisiert worden sein, was zu einem veränderten Freisetungsverhalten unter Feuchteeinfluß führen kann.

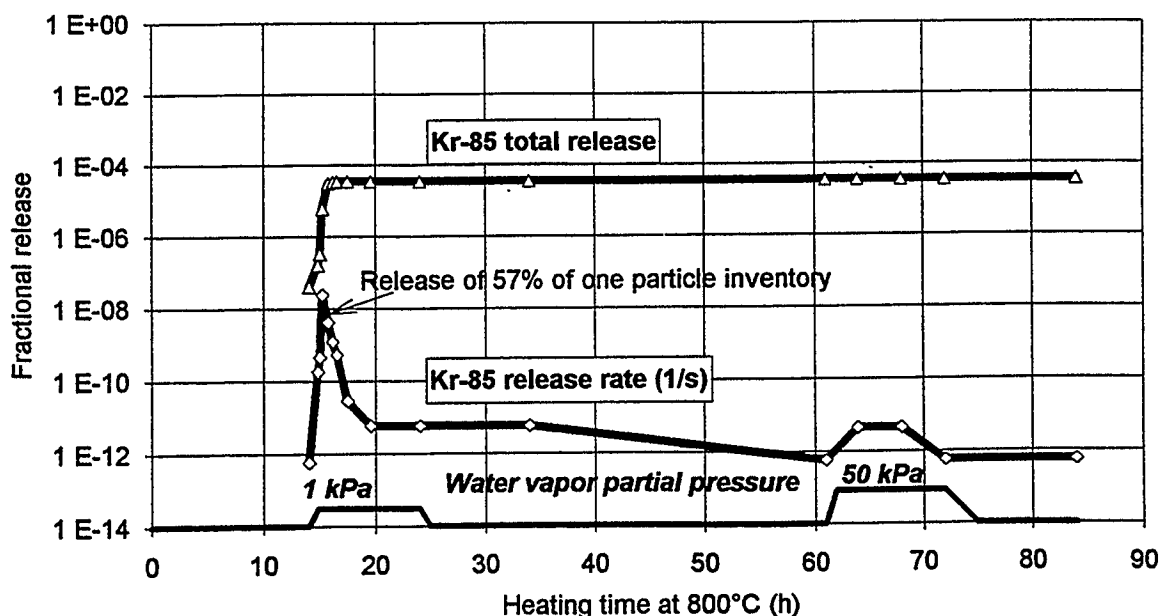


Abb. 5.12: KR 85-Freisetzung aus einem Kugelbrennelement (AVR GLE-3, 89/30)

In Abb. 5.13 zeigt sich der typische Spaltgasfreisetzungsverlauf aus Brennstoffkernen unter dem Einfluß von Wasserdampf. Die Freisetzung bei der ersten Feuchtezugabe entspricht etwa 57 % eines Partikelinventars. Allerdings bleibt noch unklar, ob hier ein, zwei oder sogar drei beieinanderliegende Defekte Ursache für die gemessene Kr 85-Freisetzung sind. Wahrscheinlich handelt es sich um zwei Defekte, die zur mittleren feuchtebedingten Freisetzung von 28 % eines Partikelkerns führten.

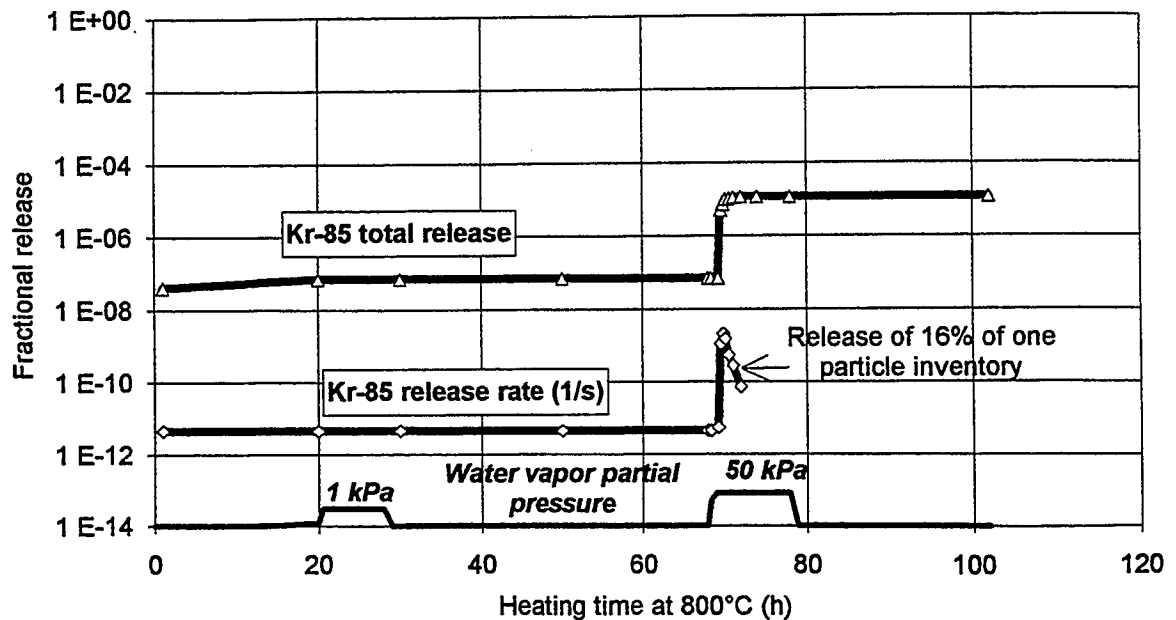


Abb. 5.13: Kr 85-Freisetzung aus einem Kugelbrennelement (AVR GLE-3, 92/7)

Tab. 5.5: Kr 85-Freisetzung aus modernen Kugelbrennelementen bei Heizversuchen mit zeitweisen Wasserdampfinjektionen

Fuel element	Burnup (% FIMA)	At test before 1. injection	Kr 85 release fraction		
			1. Injection* 1 kPa water vapor at 800 °C	2. Injection * 50 kPa water vapor at 800 °C	Failed particles
AVR GLE3, 89/30	9,0	3,67E-06	3,70E-05	2,15E-06	1...3
AVR GLE3, 92/8	9,0	1,30E-08	-	-	-
AVR GLE, 92/7	9,2	7,00E-08	-	1,20E.05	1

*without equilibrium release

Beim Brennelement in Abb. 5.14 tritt eine feuchtebedingte Kr 85-Freisetzungserhöhung erst bei der zweiten erhöhten Injektion auf. Vermutlich ist bei der ersten zehnstündigen Feuchtezugabe mit 1 kPa Partialdruck das Wasser nicht tief genug in den Matrixgraphit diffundiert, um den freien Brennstoff zu erreichen. Im Vergleich zu dem Brennelement in Abb. 5.13 ist die Freisetzung zwar ähnlich, aber mit 16 % deutlich kleiner. Diese Werte ebenso wie die folgenden Ergebnisse von Tests mit UO_2 -Kernen stützen die These, daß beim Brennelement in Abb. 5.13 mehr als ein Partikeldefekt vorgelegen hat.

Um Anzahl und Art der Defekte besser der feuchtebedingten Spaltgasfreisetzung zuordnen zu können, wurden auch UO_2 -Brennstoffkerne untersucht, die durch Zerdrücken von Partikeln aus desintegrierten Brennelementen gewonnen wurden. Die Ergebnisse von zwei oder drei Versuchen an je 5 Kernen mit einem mittleren Abbrand von 4,7 % FIMA und auch an je 5 Kernen mit einem hohen Abbrand von 9,2 % FIMA sind in den Abbildungen 5.14 und 5.15 dargestellt.

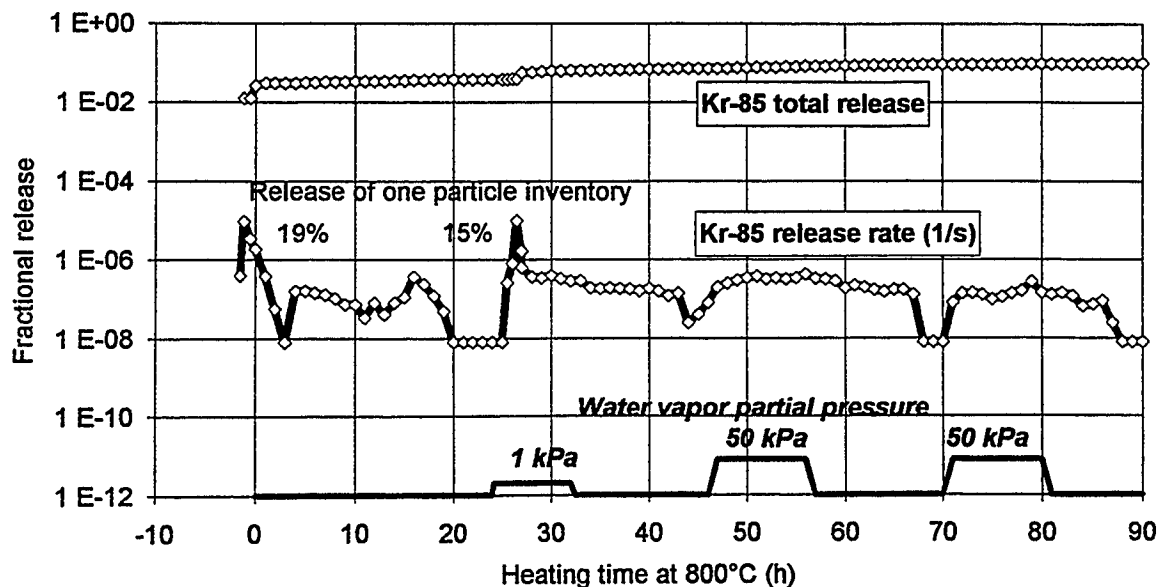


Abb. 5.14: Kr 85-Freisetzung aus 5 UO_2 -Kernen (AVR GLE-3, 73/8a, 4,7 % fima)

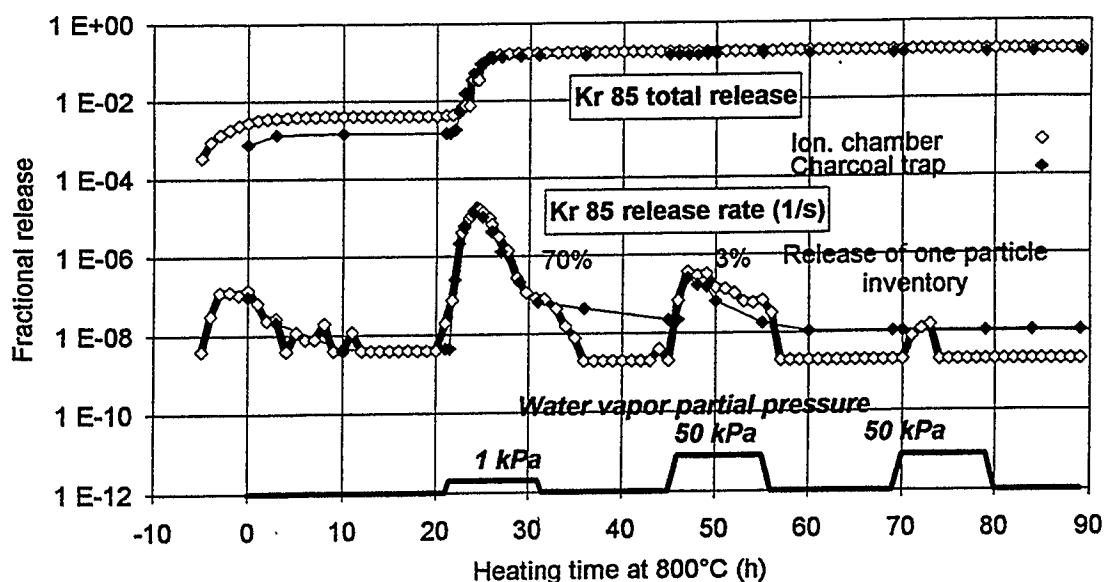


Abb. 5.15: Kr 85-Freisetzung aus 5 UO_2 -Kernen (AVR GLE-3, 92/29a, 9,2 % fima)

Aus Abb. 5.14 wird ersichtlich, daß ein Kr 85-Anteil von etwa 4 % (19 % eines Partikelinventars) bezogen auf die Probe, burstartig beim Aufheizvorgang innerhalb von vier Stunden

auf 800 °C freigesetzt wird. Bei der ersten Feuchteinjektion werden nur noch 2,6 % aus den UO_2 -Kernen kurzzeitig mit hoher Rate freigesetzt. Bei den nachfolgenden zwei Injektionen mit hoher Feuchte ist der Freisetzungseffekt vergleichsweise gering. Um das Kr 85-Gesamtinventar bilanzieren zu können, wurde die Probe nach dem 800 °C-Test in einer anderen Apparatur 2,5 Std. bei 2060 °C geheizt. Bei diesem Versuch wurde das Restinventar von 90 % aus den Brennstoffproben freigesetzt. Tab. 5.6 enthält einen Überblick über die Freisetzungsanteile während der Heizversuche. In Abb. 5.15 ist der Freisetzungsanteil aus den höher abgebrannten Kernen bei der Aufheizung deutlich kleiner als in Abb. 5.14. Dagegen ist die auf das Inventar der fünf Kerne bezogene Kr 85 -Freisetzung bei der ersten Feuchtezugabe höher, nämlich etwa 16 %. Auch bei dieser Probe führen die nachfolgenden zweimaligen Hochfeuchteinjektionen nicht mehr zu wesentlichen Freisetzungen. Die Probe wurde ebenfalls im Anschluß an den 800 °C-Test vier Stunden bei 2060 °C geheizt. Die in Tab. 5.6 aufgeführten Freisetzungsanteile zeigen, daß beim 800 °C-Feuchtetest 18 % und beim nachfolgenden 2060 °C-Ausheiztest 25 % des rechnerischen Kr 85-Inventars freigesetzt wurden. Das würde eine interne Freisetzung während der Bestrahlung von 57 % bedeuten. Dieser Spaltgasanteil wurde bereits beim Zerdrücken der Partikeln freigesetzt. Der sehr hohe Wert kann auf die in einzelnen Kugelbrennelementen hohen Brennstofftemperaturen (> 1350 °C) bei der Bestrahlung im AVR zurückgeführt werden.

Tab. 5.6: Gesamte Kr 85-Freisetzung aus Brennstoffkernen bei Heizversuchen in KORA und A.-Test

Fuel kernels	Fuel type	Burnup (% FIMA)	Kr-85 release fraction (%)				
			Before test (internal release)	At test before 1. injection	1. Injection 1 kPa w.v. at 800 °C	2. injection 50 kPa w.v. at 800 °C	A-test at 2060 °C
AVR 73/8a	UO_2	4,7	-	3,9	2,6	1	89,6
AVR 73/8b	UO_2	4,7	-	4,7	0,4	0,6	94,2
AVR 92/29a	UO_2	9,2	57	0,7	16,6	0,3	24,7
HFR, tr. 3-7a	UCO	19,5	-	2,9	65,6	1,6	2,5
HFR, tr. 3-7b	UCO	19,5	-	78,4	16,9	no inj.	2,1

5.5.3 Proben mit UCO-Kernen

Im Bestrahlungsexperiment HFR-B1 waren sowohl UCO-TRISO-Abbrandpartikeln als auch ThO_2 -TRISO Brutpartikeln und in den Compacts noch zusätzlich 10 % UCO

"designed-to-fail" Abbrandpartikeln eingesetzt. Von den "designed-to-fail" UCO-Partikeln und in den Compacts von HFR-K1 wurde zum Bestrahlungsende hin eine fast vollständige Xe 133-Freisetzung als Folge von Temperaturen bis zu 1230 °C in Kapsel 2 und Wasserdampfinjektion von 1 kPa in Kapsel 3 gemessen. Bei Heizversuchen bei 800 °C in der KORA und Wasserdampfpartialdrücken von 1 bis 50 kPa wurde daher nur noch das Kr 85-Restinventar von 1 bis 2 % freigesetzt [33, 34]. Es zeigte sich, daß nach neunmaligen Wasserdampfinjektionen über 24 bzw. 48 Stunden zwar teilweise Matrixgraphit der Compacts und äußere Pyrokohlenstoffschicht von intakten Partikeln oxidiert wurden, aber die SiC-Schichten Spaltgasfreisetzungen vollständig verhinderten (Abb. 5.16). Eine Cäsiumfreisetzung aus den "designed-to-fail" Partikeln konnte bei einer Nachweisgrenze von ± 2 % nicht gemessen werden.

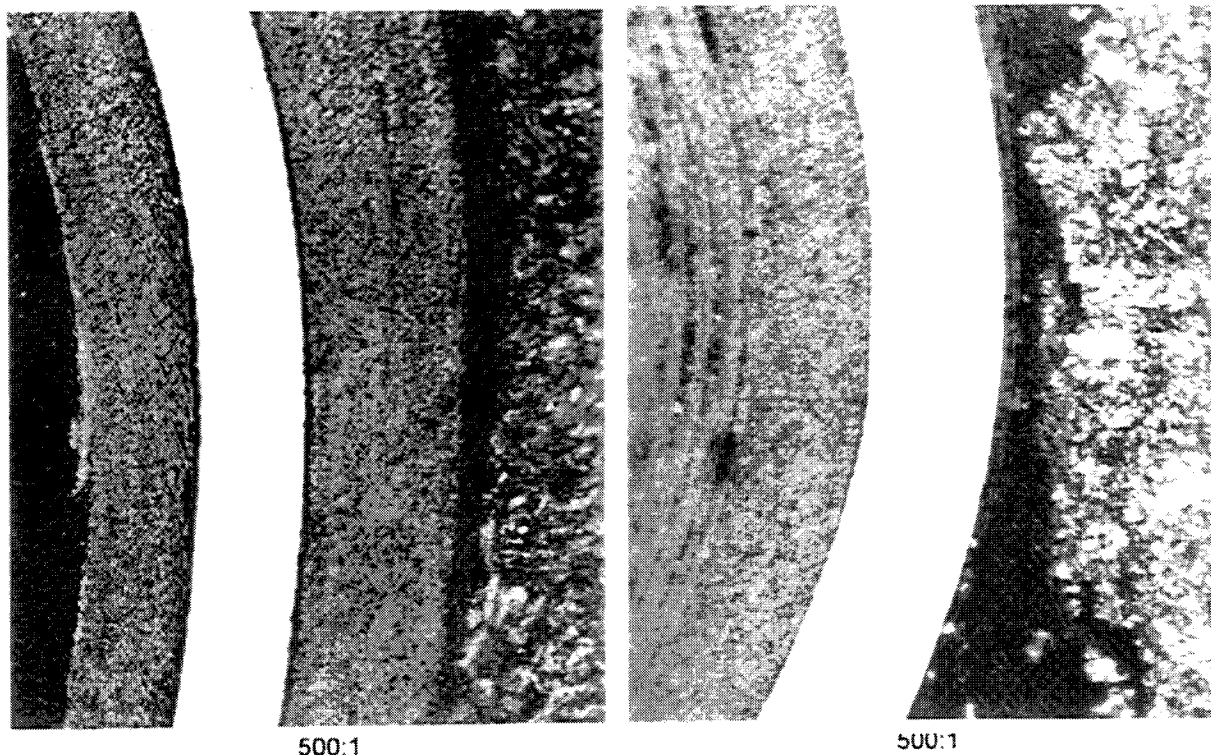


Abb. 5.16: Schliffbilder von Beschichtungsausschnitten eines ungeheizten Partikels (links) und eines längere Zeit in Wasserdampf geheizten Partikels (rechts) mit korrodierter äußerer LTI-Schicht (HFR-B1, Compact aus Kapsel 2)

Zum Vergleich und zur besseren Quantifizierbarkeit der Kr 85-Freisetzung in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck wurden auch zwei Versuche mit HFR-B1 UCO-Abbrand-Brennstoffkernen, die durch Zerdrücken von Partikeln aus der nur mit max. 900 °C belasteten Kapsel 3 erhalten wurden, durchgeführt.

Die Kr 85-Freisetzung der ersten Probe mit fünf Kernen sind in Abb. 5.17 enthalten. Es zeigte sich, daß in beiden Versuchen bereits während der Aufheizung und zu Beginn der

800 °C-Trockenphase offensichtlich Kerne auseinanderbrachen, in Abb. 5.17 einer, beim zweiten Versuch vier, was eine Kr 85-Freisetzung zu 90 % zur Folge hatte. Bei der nachfolgenden ersten Befeuchtung wurde jeweils nahezu das vollständige Restinventar freigesetzt. Beide Proben wurden im Anschluß in einer anderen Apparatur jeweils 2,5 Stunden bei 2060 °C geheizt, wobei das Restinventar von 2,5 bzw. 2,1 % entsprechend Tab. 5.6 freigesetzt wurde.

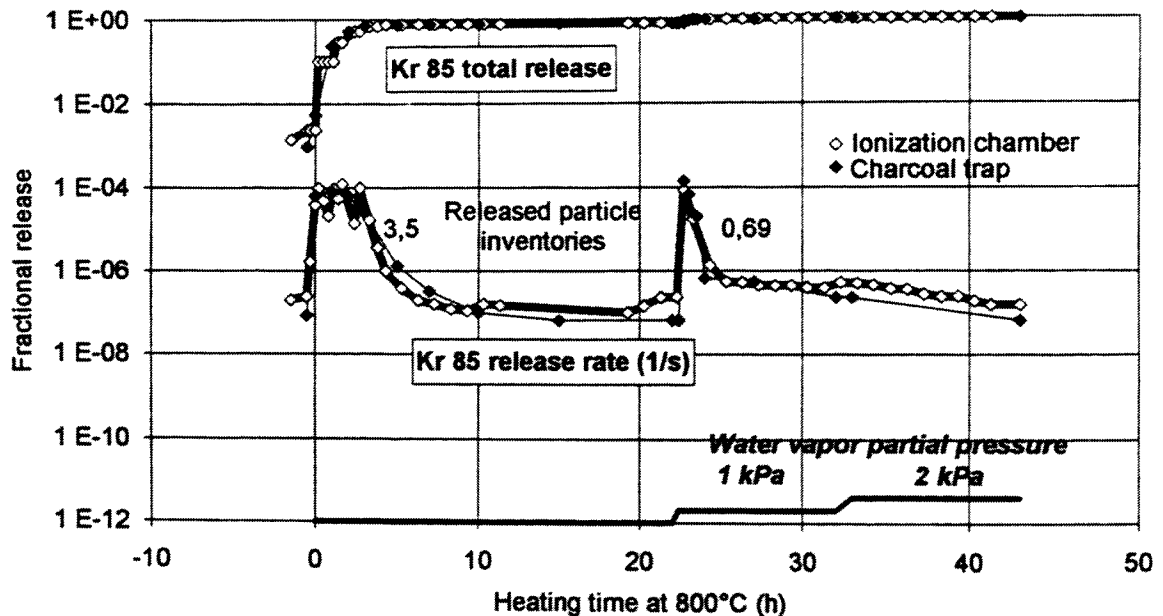


Abb. 5.17: Kr 85-Freisetzung aus 5 UCO-Abbrandkernen (HFR-B1, aus Probenträger 3-7a, 19,5 % fima)

5.5.4 Bewertung und Vergleich der Ergebnisse

Heizversuche mit Brennstoffproben, die bereits während der Bestrahlung defekte Partikeln enthielten, sind für die Beurteilung des Einflusses von Wasserdampf auf die Spaltgas-, bzw. Jodfreisetzung unerlässlich, allerdings ist die Interpretation der Meßwerte problematisch, da nur das langlebige Kr 85 gemessen wird. Es ist eindeutig, daß der Kr 85-Freisetzungsanstieg aus den untersuchten Kugelbrennelementen Partikeldefekten zuzuordnen ist (s. Abb. 5.12), aber es kann nicht beurteilt werden, wie groß das noch vorhandene Kr 85-Inventar in den Brennstoffkernen war und welcher Anteil aus wieviel Defektpartikeln freigesetzt wurde.

Die Ergebnisse der Versuche an den jeweils fünf Brennstoffkernen, die durch Zerdrücken aus intakten Partikeln erhalten wurden, sind eine wertvolle Interpretationshilfe, weil mit dem abschließenden Hochtemperaturtest eine vollständige Freisetzung des Kr 85 erfolgt und damit eine Bilanz möglich ist. Allerdings kann sich der Brennstoff von herstellungsbedingten Partikelschäden von diesen Kernen unterscheiden, was auf das Freisetzungsverhalten bei Wasserdampf von Einfluß sein kann.

Die Ergebnisse aller Versuche mit Brennstoffkernen sind in Tab. 5.6 zusammengestellt worden [35]. Die feuchtebedingte Freisetzung nimmt deutlich mit dem Abbrand zu. Bei Kernen mit einem mittleren Abbrand von etwa 5 % fima (MODUL-Zielwert ist 9 % fima) wurde die höchste Kr 85-Freisetzung bei der Aufheizung und in der 800 °C-Anfangsphase gemessen, während die durch den Wasserdampf beeinflusste Freisetzungserhöhung vergleichsweise klein ist. Bei den Brennstoffkernen aus dem AVR-Brennelement 92/29 hat eine hohe interne Kr 85-Freisetzung dazu geführt, daß sich nur noch 43 % des rechnerischen Inventars bei Versuchsbeginn im Kern befand. Bezogen auf dieses verfügbare Kr 85 beträgt die Freisetzung während der ersten Wasserdampfinjektion statt 16,6 % nun 38,6 %. Inwieweit dieser Wert signifikant ist, müssen aber weitere Untersuchungen zeigen.

Die hohen Freisetzungen aus den UCO-Kernen, die ebenfalls durch Zerdrücken von intakten Partikeln erhalten wurden, sind offensichtlich in allen Fällen auf das gleichzeitige Zerplatzen der Kerne infolge hohen internen Gasdrucks zurückzuführen [35]. Unklar ist, ob auch die Kerne der "designed-to-fail" Partikeln in den HFR-B1 Compacts bei Bestrahlung geplatzt sind. Weil der Kapsel 3 des Experiments HFR-B1 über den gesamten Bestrahlungszeitraum achtmal -beim ersten mal 6 Stunden, sonst jeweils 4 bis 8 Tage lang 0,2 bis 1,4 kPa Wasserdampf injiziert wurde- hat sich sehr wahrscheinlich der UCO-Brennstoff der "designed-to-fail" Partikeln weitgehend in UO_2 gewandelt.

Da Xe 133 kurz vor Bestrahlungsende nach einer Injektion von 1,2 kPa Wasserdampf aus diesen " UO_2 -Kernen" kurzzeitig vollständig freigesetzt wurde, ergibt sich insoweit eine Übereinstimmung mit den Versuchen in der KORA an UCO-Kernen (Tab. 5.6).

Die Abbrandabhängigkeit der Kr 85-Freisetzung unter dem Einfluß von Wasserdampf läßt sich mit dem Erscheinungsbild von unterschiedlich abgebrannten Brennstoffkernen in Zusammenhang bringen (Abb. 5.18 bis 5.20).

Es zeigt sich, daß mit wachsendem Abbrand die Kernstruktur stark verändert wird, insbesondere kommt es als Folge des anwachsenden Spaltgasinventars zur verstärkten Porenbildung. Die Bildung von Gasporen und evtl. auch die veränderte chemische Zusammensetzung scheinen die wesentlichen Gründe dafür zu sein, daß die Spaltgasfreisetzung aus den $\text{UCO}(\text{UO}_2)$ -Kernen bei Bestrahlung und im Aufheizversuch bei entsprechender Temperatur und/oder Feuchte fast vollständig ist.

Untersuchungen mit unbestrahlten UO_2 unter Wasserdampf ergaben keinen Hinweis auf Strukturänderungen, die zur Erhöhung einer Spaltgasfreisetzung führen könnten [36]. Zu diesem Ergebnis paßt die vergleichsweise gute Kr 85-Rückhaltung in den UO_2 -Kernen mit 4,7 % Abbrand.

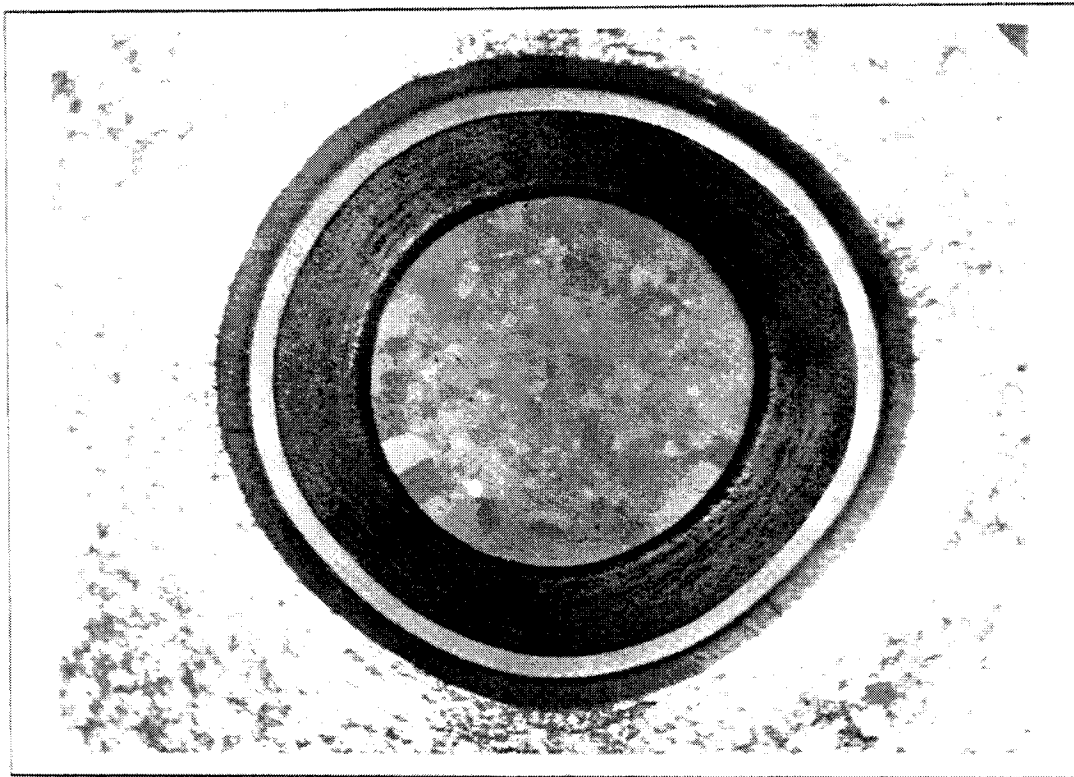


Abb. 5.18: UO₂-TRISO-Partikel (Kugelbrennelement AVR GLE 3, 71/19, Maßstab 100:1)

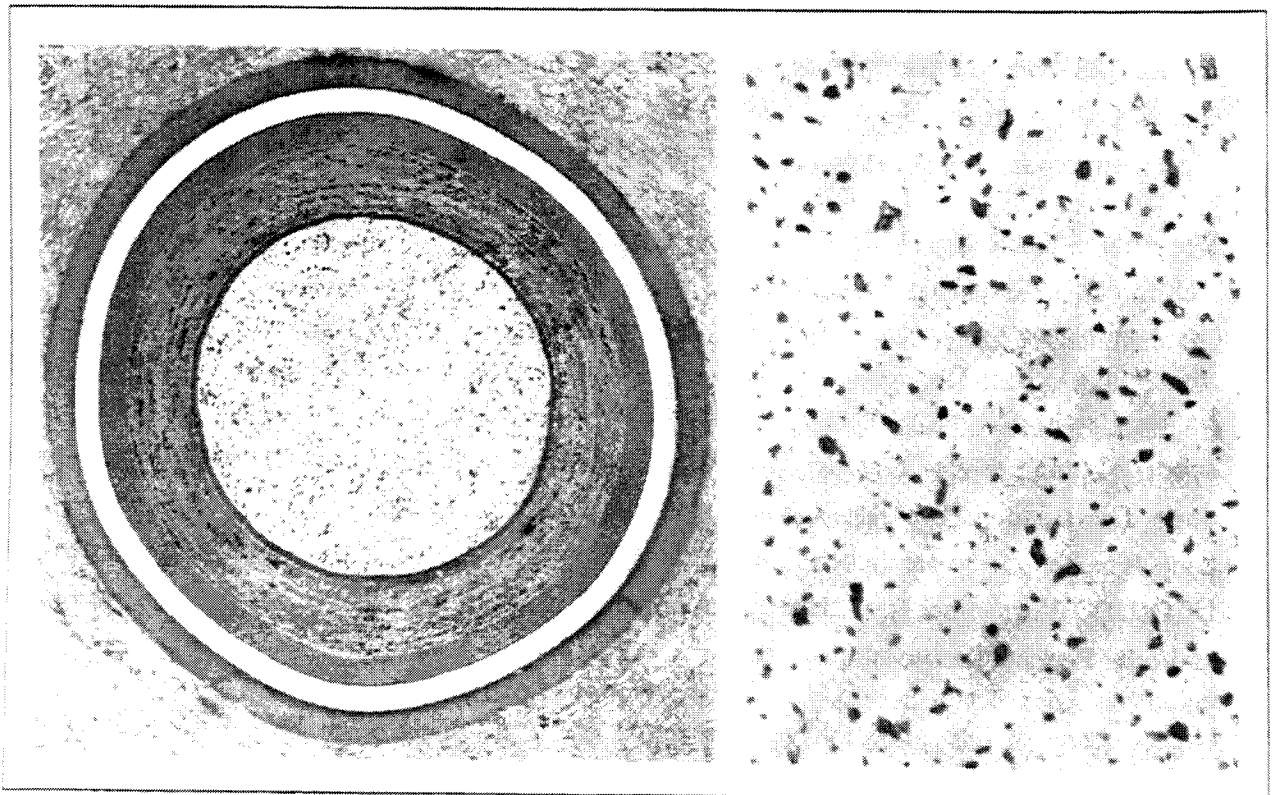


Abb. 5.19: UO₂-TRISO-Partikel (links, Maßstab 100:1) und vergrößerter Kernausschnitt (rechts, Maßstab 500:1) vom Kugelbrennelement AVR GLE 3, 80/32

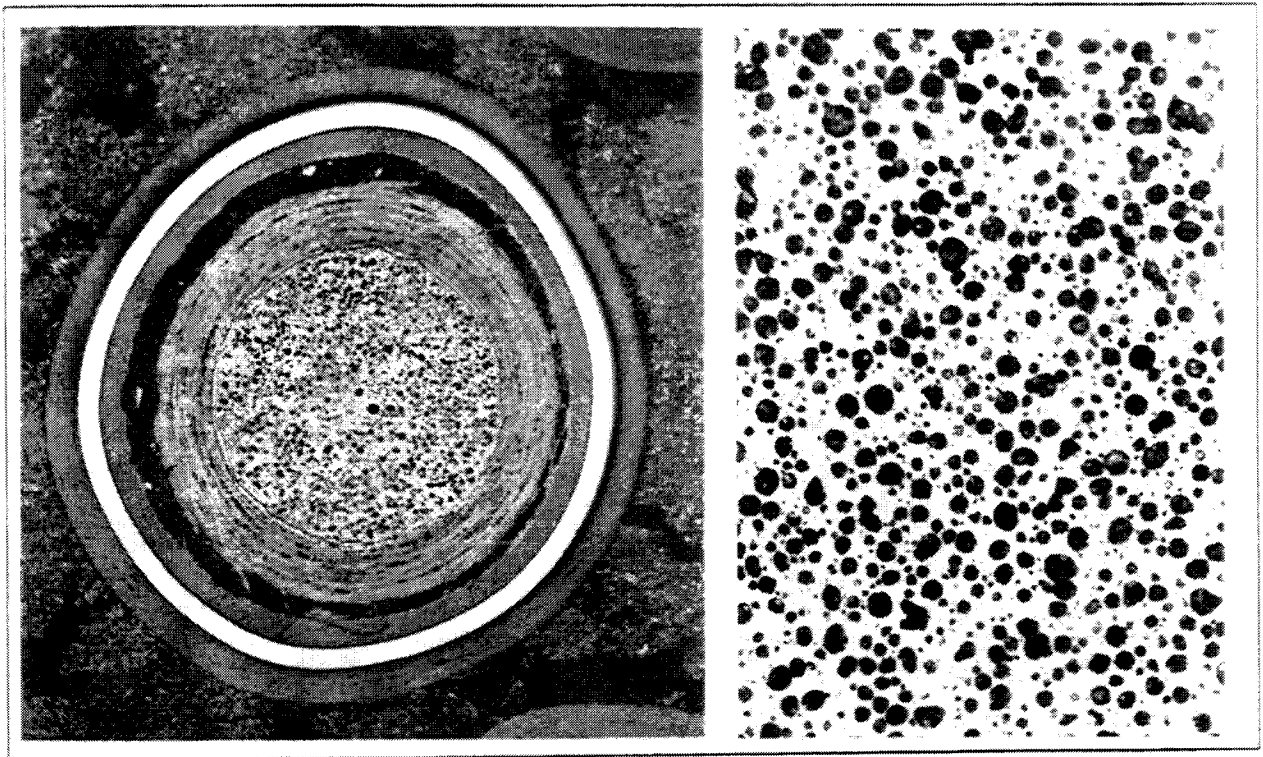


Abb. 5.20: UCO-Triso-Abbrandpartikel (links, Maßstab 100:1) und vergrößerter Kernausschnitt (rechts, Maßstab 500:1) vom HFR-B1/2.2.1

5.5.5 Notwendige weitere Experimente

Die mit zeitweisen Wasserdampfinjektionen durchgeführten Bestrahlungsexperimente und Heizversuche haben wichtige neue Erkenntnisse gebracht, aber auch eine Reihe offener Fragen aufgeworfen. Zur Beantwortung dieser Fragen und im Rahmen der Nachuntersuchungen an aktuellen Bestrahlungsexperimenten sind weitere Heizexperimente in der KORA im Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C mit zeitweisen Wasserdampfinjektionen notwendig (Tab. 5.7). Zur Zeit können nur Feuchten von 1 bis 80 kPa Partialdruck eingestellt werden, doch sind mit einer meßtechnischen Erweiterung der Apparatur auch Versuche bei Wasserdampfdrücken unterhalb von 1 kPa möglich. Weitere Versuche an AVR-GLE 3 Brennelementen sollen die Erkenntnisse über die feuchtebedingte Freisetzung aus herstellungsbedingten Defektpartikeln in Abhängigkeit vom Abbrand erweitern, bei denen die UO_2 -Kerne durch die abschließende 1950 °C-Behandlung bei der Herstellung wahrscheinlich teilweise karbidisiert wurden. Bei karbidischen Kernen ist ein stärkerer Einfluß von Wasserdampf auf Strukturänderungen und damit ein Anstieg der Spaltgas-/Jodfreisetzung zu erwarten als bei oxydischen Kernen. An diesen Brennelementen soll außerdem der Temperatureinfluß im Bereich von 600 °C bis 1000 °C, evtl. sogar bis 1200 °C untersucht werden. Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Reaktion zwischen Brennstoff und Wasserdampf zu, allerdings auch die zwischen Graphit und Wasserdampf, so daß wahrscheinlich oberhalb von 1000 °C

die Feuchte nicht mehr weit genug in den Matrixgraphit eindringen kann, um die durch die 5 mm dicke brennstofffreie Zone geschützten Brennstoffpartikeln zu erreichen [32].

Tab. 5.7: Brennstoffproben mit denen Versuche bei 600 bis 1200 °C bei zeitweisen Wasserdampfinkjektionen mit 1 bis 100 kPa geplant sind

Experiment	Sample	Fuel	Burnup (% FIMA)	Fluence E < 0,1 MeV 1 E25 (1/m ²)	Defect particles
AVR-GLE3	Sphere Kernel	UO ₂ UO ₂	2,6 ... 9,5 2,6 ... 9,5	0,3 ... 2,7	Due to manufacture? Coating removal
FRJ2-K15	Sphere	UO ₂	14,8 ... 16,0	0,2	Due to manufacture?
HFR-K5	Sphere	UO ₂	10 **	5 **	Due to manufacture?
HFR-K6	Sphere *	UO ₂	7,2 ... 9,7	3,2 ... 4,8	Due to manufacture?
HFR-B1	Compact * Kernel	UCO UCO	19,5 ... 21,8 19,5 ... 21,8	5,1 ... 6,6 5,1 ... 6,6	10 % "designed-to-fail" Coating removal
FRJ2-KA3, FRJ2-KA4	Graphite sphere with kernels	UO ₂	4,7 / 9,2	0,8 / 2,7	Coating removal

* Water vapor injections in two resp. one cell during irradiation

** Planed values

Versuche an UO₂-Brennstoffkernen sollen ebenfalls Abbrand- und Temperaturabhängigkeit der Spaltgas-/Jodfreisetzung unter dem Einfluß unterschiedlicher Wasserdampfkonzentrationen zeigen und eine verbesserte Interpretation der mit Kugelbrennelementen erhaltenen Daten ermöglichen. Ziel der Nachuntersuchungen von HFR-K5/K6, ergänzt durch das Experiment FRJ2-K15, ist die endgültige Festlegung der in Deutschland erreichten Qualität kugelförmiger Brennelemente mit UO₂-TRISO-Brennstoffpartikeln. Die Versuchsergebnisse dienen als Referenz für zukünftige HTR-Planungen und als Vergleichsstandard bei Wiederaufnahme einer HTR-Brennelement-Produktion oder Belieferung von ausländischen Herstellern. In den anlagenspezifischen Referenzversuchen HFR-K5/K6 werden die Brennelementbelastungen im HTR-Modul-Kern möglichst realistisch simuliert. Die Nachuntersuchungen orientieren sich an den Nachweisanforderungen für die Brennelemente des HTR-Modul. Im Mittelpunkt stehen die Untersuchungen des Brennelement-Verhaltens unter den extremen Bedingungen des abdeckenden Kernaufheiz- und des Wassereinbruchstörfalls.

Die für 600 °C bis 1000 °C spezifizierten KORA-Versuche sollen dann die vollständige Spaltgas-/Jodfreisetzung bei Wasserdampfinkjektionen demonstrieren, bzw. die Freisetzung aus Brennelementen mit herstellungsbedingten Defekten (HFR-K6/3 vermutlich 2 Defekte)

zeigen. Darüber hinaus sollen auch Brennelemente im Anschluß an den 1600/1800 °C-Ausheiztest, bei dem die Grenze für das Auftreten von Partikeldefekten erreicht werden soll, in der KORA mit zeitweisen Wasserdampfzugaben geheizt werden. Da in zwei Kapseln von HFR-K6 bereits während des Reaktoreinsatzes dem Spülgas Feuchte injiziert wurde, sind Vergleiche zwischen der Freisetzung des kurzlebigen Kr 85m und Xe 133 während der Bestrahlung und des langlebigen Kr 85 beim KORA-Ausheizversuch möglich. Diese Vergleiche können auch mit Versuchen an Compacts aus der Kapsel 3 von Experiment HFR-B1 gezogen werden, die ebenfalls während der Bestrahlung mit Wasserdampf beaufschlagt wurde. Von Bedeutung für KORA-Tests ist weiterhin der sehr hohe Abbrand und die bekannte Anzahl von "designed-to-fail" Partikeln in den HFR-B1-Compacts. Versuche an durch Zerdrücken der Beschichtung erhaltenen UCO-Kernen sollen auch in diesem Fall bei der Interpretation der Ergebnisse an den Versuchen mit Compacts helfen. Entgegen den "designed-to-fail" Partikeln ist in Kernen von Partikeln aus Kapsel 3, die vergleichsweise niedrigen Bestrahlungstemperaturen ausgesetzt waren, noch nahezu das gesamte Kr 85 enthalten, was dem Inventar kurzlebiger Spaltprodukte beim Störfall im Reaktor nahekommt.

Besondere Bedeutung für die Verifikation der KORA-Ergebnisse hat die direkte Messung kurzlebiger Spaltgas-Jodnuklide in der KORA. Hier wurden die Aktivierungsexperimente FRJ2-KA2 und -KA3 geplant und vorbereitet. In zweimal jeweils drei A3-Matrixkugeln werden je fünf Kerne von Partikeln aus Kugelbrennelementen mit 4,7 bzw. 9,2 % FIMA eingesetzt. Die Experimente sollen bis zum Entstehungs-/Zerfallsgleichgewicht von Xe 133 bzw. J 131 im DIDO-Reaktor aktiviert und anschließend in der KORA untersucht werden. Während im Experiment FRJ2-A3 die Kerne bei allen drei Kugeln in 5 mm Abstand zur Kugeloberfläche eingesetzt werden, befinden sich die Kerne bei zwei Kugeln des Experiments FRJ2-KA4 in 15 mm Abstand, so daß temperatur- und zeitabhängige Aussagen über die Eindringtiefe von Wasserdampf in den Matrixgraphit möglich werden.

5.5.6 Zusammenfassung

Erste Versuche an Brennstoffproben mit UO_2 - und UCO-Kernen bzw. Defektpartikeln bei 800 °C in einer speziellen Ausheizapparatur (KORA) ergaben, daß sich die Kr 85-Freisetzung bei Feuchtezugabe erhöht. Dagegen wurden intakte Partikeln auch durch extrem lange Wasserdampfinjektionen nicht geschädigt. UO_2 -Kerne, die durch Zerdrücken von Partikeln aus Kugelbrennelementen erhalten wurden, was bestrahlungsbedingten Defekten entsprechen würde, zeigten bei 800 °C nach wiederholten Wasserdampfinjektionen folgende Freisetzungen:

mit mittlerem Abbrand von 5 % FIMA	0,4 bis 2,6 % des Kr 85-Inventars,
mit hohem Abbrand von 9 % FIMA	17 % des Kr 85-Inventars.

Aus hochabgebrannten UCO-Abbrandkernen bzw. Defektpartikeln mit über 20 % FIMA war die feuchtebedingte Freisetzung vollständig. Zusammen mit der Erkenntnis, daß unbestrahlte UO_2 -TRISO-Partikeln in Kugelbrennelementen, die die Freisetzung in einem HTR-MODUL dominieren würden, kann der freie Brennstoff beim Herstellungsprozeß bei der abschließenden 1950 °C Wärmebehandlung teilweise karbidisiert worden sein, was zum veränderten Freisetzungsverhalten von Spaltgasen bzw. Jod führen könnte. Hier müssen weitere Untersuchungen zeigen, ob die Freisetzung infolge Feuchteinfluß ähnlich der aus UO_2 -Kernen ist oder eventuell höher.

6. Theoretische Modelle zur Beschreibung der Korrosionsvorgänge bei Störfällen

(H. Gerwin, W. Katscher, R. Moormann, W. Scherer, P. Schreiner)

Bezüglich der Rechenmodelle für störfallbedingte HTR-Graphitoxidation ist zu beachten, daß massive Lufteinbruchvorgänge wegen der stark exothermen Graphit/Sauerstoff-Reaktion eine intensive iterative Kopplung der modellierten thermohydraulischen und chemischen Vorgänge erfordert. Damit sind Rechencodes ohne diese Kopplung sondern z.B. mit Vorgabe der thermohydraulischen Bedingungen bzw. mit Berechnung der thermohydraulischen Vorgänge ohne Berücksichtigung von Oxidationseffekten, wie sie z.B. für die Beschreibung von Oxidation unter Normalbetriebsbedingungen oder für Wassereinbrüche ohne nukleare Reaktivitätseffekte entwickelt wurden, zur Analyse massiver Lufteinbruchstörfälle ungeeignet.

Soweit die Reaktivitätsbeeinflussung durch Wassereinbruch zusätzlich zu den Graphitoxidationsvorgängen erfaßt werden muß, was für Wassereinbrüche in Verbindung mit einem Fehlverhalten der Abschaltvorrichtungen gilt, ist eine enge Kopplung zwischen Reaktivitätsberechnung und Thermohydraulik notwendig. Im allgemeinen kann die iterative Verknüpfung dieser Prozesse zu den chemischen Vorgängen dabei schwächer ausfallen. Eine weitere Forderung an Störfallrechenprogramme zur Graphitoxidation ist eine mindestens zweidimensionale sowie zeitabhängige Modellierung des Corebereichs, um die Gradienten und Transienten der wesentlichen Größen hinreichend zu erfassen.

6.1. Behandlung von Korrosionseffekten in REACT/THERMIX

Als erster zweidimensionaler Code zur Ermittlung der Vorgänge bei massiven Lufteinbrüchen wurde in den Jahren 1977 - 1981 das Programmsystem REACT/THERMIX entwickelt und auf verschiedenste Reaktorkonzepte angewendet. Der Code ist auch zur Simulation der Graphitoxidationsvorgänge bei Wassereinbrüchen allerdings ohne Berücksichtigung der nuklearen Reaktivitätseffekte geeignet und entsprechend angewandt worden. Da der Code in [37] ausführlich dokumentiert ist, sollen hier nur die wesentlichen Charakteristika genannt werden.

Basis von REACT/THERMIX ist der Thermohydraulikcode THERMIX, der aus einem zweidimensionalen instationären Wärmeleitprogramm für den Feststoff sowie ebenfalls zweidimensionalen, aber quasistationären Konvektions- und Gastemperaturmodulen besteht. Die Entwicklung bestand zum einen aus der Erweiterung von THERMIX durch:

- Gasmischungen: Thermophysikalische Stoffwerte der möglichen Gasmischungen werden im Modul PRIAMUS berechnet, der in THERMIX integriert ist,
- Modellierung von (chemischen) Massen- und Volumenquellen in allen Bereichen des Rechengitters des Konvektionsmoduls, sowie von (chemischen) Wärmequellen für alle Bereiche des Gastemperatur- und Feststofftemperaturmoduls,
- Berücksichtigung der Stoffdispersion ("Flechtströmung") in der Kugelschüttung.

Unmittelbar an den Gastemperaturmodul wird der die chemischen Reaktionen berechnende Modul REACT gekoppelt, welcher homogene und heterogene Reaktionen erfaßt. Bezüglich der heterogenen Reaktionen werden die oberflächenbezogenen Reaktionsraten R_F wie folgt berechnet:

$$\frac{1}{R_F} = \frac{1}{R_{F,IPDR}} + \frac{1}{R_{F,BLDR}} \quad .$$

Die Porendiffusionsprozesse selbst werden nicht wie z.B. in dem amerikanischen Code OXIDE explizit berechnet, sondern sind in $R_{F,IPDR}$, der experimentell ermittelten Reaktionsrate im Porendiffusionsbereich, näherungsweise enthalten. Die Reaktionsrate im Grenzschichtdiffusionsbereich $R_{F,BLDR}$ ist auch von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig und wird aus den Stoffübergangsgesetzen errechnet. Die Reaktionsrate im chemischen Bereich $R_{F,CR}$ wird nicht explizit berücksichtigt, sondern es wird $R_{F,IPDR}$ zu tiefen Temperaturen hin extrapoliert, was zu einer Überschätzung der Reaktionsraten im chemischen Bereich führen dürfte.

Die homogenen Reaktionen werden gemäß den in der Literatur vorhandenen kinetischen Ansätzen beschrieben. Die mit den chemischen Reaktionen verbundenen Enthalpien werden an die Temperaturprogramme übergeben. Der Anteil der jeweiligen Enthalpie, der unmittelbar an den Feststoff bzw. in das Gas geht, kann über Eingabegrößen vorgewählt werden. Dies hat aber, wie umfangreiche Parameterrechnungen für Luftleinbrüche gezeigt haben [38], keinen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse. Massen- und Volumenquellen aufgrund der Kohlenstoffvergasung durch die Korrosionsreaktionen werden dann an den Konvektionsteil übergeben.

Oxidationsbedingte Formänderungen der graphitischen Strukturen können im Code nur in sehr begrenztem Umfang modelliert werden, auch Positionsänderungen der korrodierten Kugeln sind nicht erfaßbar. Der Bereich außerhalb des Cores wird über relativ einfache Massen- und Energiebilanzen modelliert. Im Falle eines Wassereinbruchs bei geschlossenem Primärkreislauf werden auch der Druckaufbau und das Abblasen über Sicherheitsventile berechnet.

Das mit REACT/THERMIX ermittelte transiente Systemverhalten im Falle eines massiven Lufteinbruchs stimmt mit den grundlegenden Experimenten zu dieser Problematik im Hinblick auf das Zünd- bzw. das Löschverhalten und auch bezüglich der Wanderung der Reaktionszonen [38] zumindest qualitativ überein.

6.2 Behandlung von Korrosionseffekten in DURETH

Auch dem in [27] dokumentierten Programmsystem DURETH liegt das Programm THERMIX [37] zugrunde, welches in zwei korrespondierende Moduln aufgeteilt ist, die separat die Transportvorgänge in der Feststoffphase (THERMIX) und in der Fluidphase (KONVEK) beschreiben. In der Abb. 6.1 ist der Programmablaufplan des Rechenmodells THERMIX schematisch dargestellt, auf dem DURETH basiert.

Im Feststoffprogrammteil THERMIX wird das Temperaturfeld aufgrund des Wärmetransports durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung im Core und im corenahen Bereich berechnet. Dieses Programmmodul ist für sich alleine lauffähig und kann stationäre sowie instationäre Wärmeleitungsprobleme berechnen. Im Fluidprogrammteil KONVEK wird das Druck- und Strömungsfeld, das Gastemperaturfeld und zusätzlich in der hier vorliegenden DURETH-Version das Konzentrationsfeld der Gaszusammensetzung, beeinflusst durch den konvektiven Wärme- und Stofftransport in der Corekaverne, berechnet.

Zur Berechnung der Transportgleichungen wird ein Differenzverfahren angewendet, bei dem eine örtliche Diskretisierung der partiellen Differentialgleichungen in zweidimensionale Zylindergeometrien vorgenommen wird. Zu diesem Zweck wird die gesamte Reaktorstruktur durch ein Grobmaschengitter angenähert. Eine Masche stellt dabei ein ringförmiges Volumenelement in der Zylindergeometrie des Gitters dar, in der die physikalischen Eigenschaften während eines Zeitschritts konstant gehalten werden. Mehrere Maschen können eine Komposition bilden, der über die Programmeingabe bestimmte Eigenschaften zugewiesen werden. Hierdurch können die unterschiedlichen Reaktorbereiche, wie z.B. Kugelschüttung, Reflektoren und Hohlräume, modelliert werden.

Die Wärmetönung einer chemischen Reaktion folgt aus der Enthalpiedifferenz der Reaktanden. Die Bilanz für eine gedachte Grenzschicht von Feststoff und Gas innerhalb einer Masche führt die Verbrennungsreaktion auf den Ansatz:

$$\dot{Q}_{O_2} = \dot{n}_{O_2} \cdot h_{O_2}(T, p) + \dot{n}_C \cdot h_C(T, p) - \dot{n}_{CO_2} \cdot h_{CO_2}(T, p)$$

\dot{Q}_{O_2} :	Wärmequellenstrom
\dot{n}_C :	verbrauchte Mole Graphit

\dot{n}_{O_2} :	verbrauchter Molenstrom O_2
\dot{n}_{CO_2} :	entstehender Molenstrom CO_2
$h_{O_2}(T,p)$:	molare zustandsabhängige Enthalpie von O_2
$h_{CO_2}(T,p)$:	molare zustandsabhängige Enthalpie von CO_2
$h_c(T,p)$:	molare zustandsabhängige Enthalpie von Graphit

Die molaren Enthalpien $h_i(T,p)$ sind eine Funktion des Drucks p und der Temperatur T . Der errechnete Wärmequellstrom kann in der Bilanzgleichung für die Feststofftemperatur als Quelle eingesetzt werden. Die Änderung der Konzentrationen aufgrund der chemischen Reaktionen Verbrennung und Vergasung werden mit Hilfe der in Abschn. 4.2 beschriebenen Reaktionsratenbeziehungen ermittelt und in der molaren Produktionsstromdichte berücksichtigt.

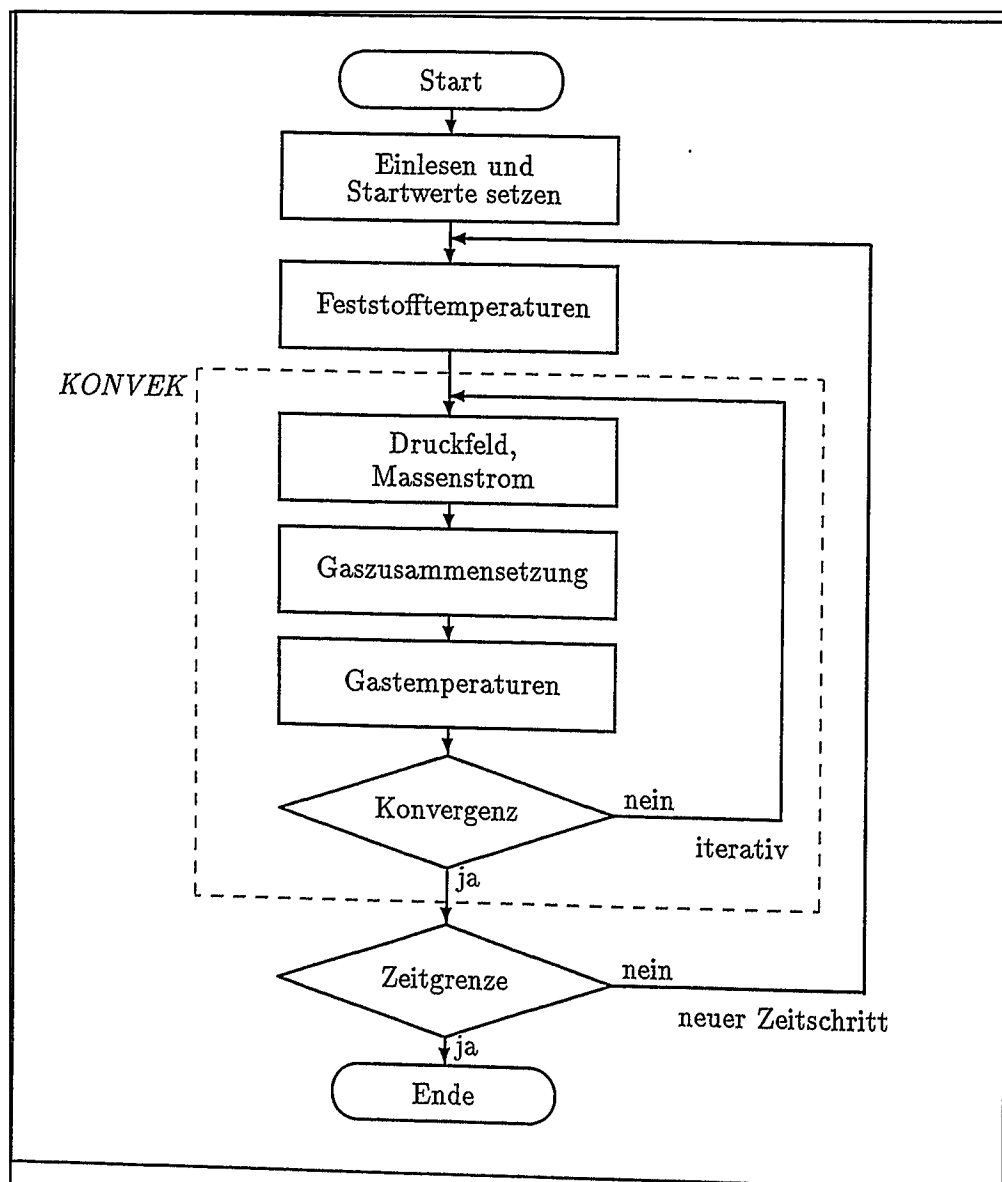


Abb. 6.1: Programtablaufplan des THERMIX Rechenmodells

In früheren THERMIX-KONVEX-Versionen wurde zur Lösung der Gleichungssysteme ein iteratives Einzelschrittverfahren verwendet. Bei der Zwangskonvektion und bei der coreinternen Konvektion hat sich dieses Verfahren bewährt, da insbesondere zur Lösung des Druckfeldes im System ausreichend große Druckdifferenzen vorliegen.

Für die mit DURETH zu untersuchenden Fälle erwies sich dieses Verfahren jedoch als ungeeignet, da in Gebieten mit stagnierender Strömung, in denen sehr kleine Druckdifferenzen vorliegen, nur ungenügende oder gar keine Konvergenz erzielt werden konnte. Die Strömungs-, Gastemperatur- und Konzentrationsfelder werden deshalb mit einem geschlossenen Lösungsverfahren berechnet. Hierzu werden die Differenzengleichungen in eine Matrixgleichung vom Typ

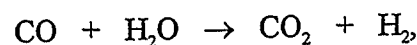
$$A \cdot \bar{x} = \bar{b}$$

überführt. Die Matrix A stellt aufgrund der Anordnung ihrer von Null verschiedenen Komponenten eine Bandmatrix dar. Nach einer Matrixinversion von A beispielsweise durch den Gauß-Algorithmus kann durch Multiplikation mit dem bekannten Vektor der rechten Seite \bar{b} der Lösungsvektor \bar{x} errechnet werden.

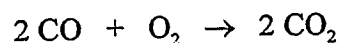
6.3 Behandlung von Korrosionseffekten in TINTE

TINTE (Time-dependent Neutronics and Temperatures) [39, 40] wurde als zweidimensionales Dynamikprogramm zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen nuklearen und thermischen Vorgängen in gasgekühlten Reaktoren konzipiert. Eine Erweiterung, die die Behandlung von Korrosionsvorgängen am Graphit ermöglicht [41], wurde später hinzugefügt. Dabei lag der Schwerpunkt zunächst darin, die Wechselwirkung der Korrosion und der sie auslösenden Fremdgase mit dem nuklearen Geschehen zu beschreiben und nicht die Ermittlung des Graphitabtrages und der Menge an explosiblen Gasen.

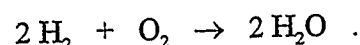
TINTE berücksichtigt an homogenen Reaktionen in der Gasphase die Water-Shift Reaktion



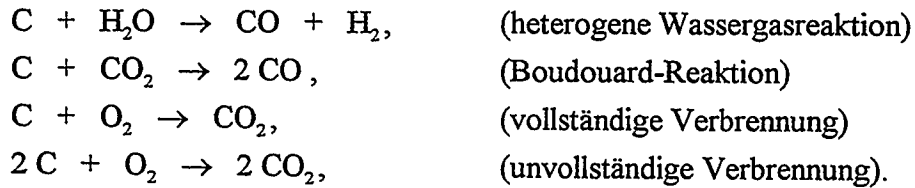
sowie bei vorhandenem Sauerstoff die Oxidationsreaktionen



und



Ferner werden die folgenden heterogenen Reaktionen berechnet:



Die heterogenen Reaktionen finden an der Graphitoberfläche oder bei langsamen Abläufen im chemischen Bereich (CR) im Inneren des Graphits statt. Sie sind meistens wesentlich langsamer als die homogenen Reaktionen, erreichen bei höheren Temperaturen allerdings Geschwindigkeiten, die ein deutliches Absinken der Konzentrationen -vor allem der des Sauerstoffs- in der Nähe der Oberfläche bewirken.

Die unterschiedlichen Konzentrationen in der Gasphase und in der Oberflächengrenzschicht führen zu einem Stofftransport, der üblicherweise durch ein Stoffübergangsgesetz

$$R = \beta^* \times (c_\infty - c_w)$$

beschrieben wird, wobei c_∞ bzw. c_w die Konzentrationen in der Gasphase bzw. an der Phasengrenze sind, R die Molanzahl ist, die pro Sekunde und Volumeneinheit in die Grenzschicht eindringen kann, und β^* den Stoffübergang beschreibt. Es ist

$$\beta^* = \beta \times F / V,$$

wobei F die Brennelementoberfläche im hier betrachteten Volumen V und β der Stoffübergangskoeffizient ist, der sich aus der durch das Stoffübergangsgesetz festgelegten Sherwood-Zahl analog zu dem Wärmeübertragungskoeffizienten aus der Nusselt-Zahl berechnet.

Für Kugelschüttungen ist das Nusselt-Gesetz in einer KTA-Regel [42] festgelegt. Dabei sind alle Stoffkonstanten bei dem arithmetischen Mittelwert aus der Oberflächentemperatur der Kugel und der Gastemperatur zu berechnen. Dieses Nusselt-Gesetz gilt allerdings nur für den Bereich $Re \geq 100$. Bei einer Extrapolation für $Re \rightarrow 0$ geht darin auch die Nusselt-Zahl gegen Null. In der Literatur, z.B. im VDI-Wärmeatlas [43], wird jedoch zumeist ein endlicher Grenzwert für kleine Reynolds-Zahlen angegeben. In TINTE wird daher für den Bereich $Re < 100$ (im Naturkonvektionsbereich liegen bei Systemdrücken um 1 bar sehr kleine Gasgeschwindigkeiten und damit auch kleine Reynoldszahlen vor) die größere dieser beiden Nusselt-Zahlen verwendet.

Wenn die Oberflächenreaktion hinreichend langsam abläuft, kann das reagierende Gas in den Graphit eindringen. Der Konzentrationsverlauf im Innern kann hier bei Reaktionen

erster Ordnung (d.h. wenn die Reaktionsgeschwindigkeit streng proportional zur Konzentration ist) in geschlossener Form angegeben werden [44]. Bei der heterogenen Sauerstoffreaktion bleiben jedoch noch Fragen offen. Es gibt zwei Reaktionen des Sauerstoffs mit Graphit und zwar mit der Bildung einerseits von Kohlenmonoxid und andererseits von Kohlendioxid. Eine experimentelle Klärung, in welchem Verhältnis die beiden Reaktionen ablaufen, erscheint sehr schwierig, da sich die Oberflächenkonzentrationen bzw. Oberflächenpartialdrücke einer Messung entziehen. In [4] wird darauf hingewiesen, daß bei niedrigen Temperaturen bei der Graphitkorrosion mit Sauerstoff ein großer Anteil von CO entsteht. Da in diesem Temperaturbereich die Geschwindigkeit der Boudouard-Reaktion sehr klein ist und die Höhe dieses CO-Anteils auch dem chemischen Gleichgewicht widerspricht, muß gefolgert werden, daß das CO in dieser Menge im primär gebildeten Gas enthalten ist. Tatsächlich wird die Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen CO-Verbrennung mit abnehmender Temperatur sehr viel schneller klein als die der Graphitverbrennung. In [4] wird dieser Effekt jedoch nicht weiter verfolgt und bei der Graphitkorrosion als primäres Reaktionsprodukt CO_2 vorausgesetzt.

In TINTE läßt sich dieser Effekt mit wenig Aufwand analysieren. Dazu wird zusätzlich zur homogenen Chemie in der Gasphase und der heterogenen Chemie in der Grenzschicht dort ein zweites Mal die homogene Chemie bei den hier vorliegenden Grenzschicht-Konzentrationen und der Temperatur der Oberfläche angewandt. Auf diesem Wege verläßt bei hohen homogenen Reaktionsgeschwindigkeiten praktisch nur CO_2 die Grenzschicht, während bei niedrigen das als Primärprodukt vorausgesetzte CO beobachtet werden kann. Bei Anwesenheit von Wasser bzw. Wasserstoff können sich auch diese an den homogenen Reaktionen in der Grenzschicht beteiligen. Ein Problem erwächst dabei aus der Tatsache, daß homogene Reaktionen an ein Gasvolumen gebunden sind und die Grenzschicht ein solches eigentlich nicht besitzt. Dies ist aber lösbar, wenn man der Grenzschicht eine Schichtdicke in der Größenordnung der Rauigkeit, z.B. von nur 0,1 mm, zuordnet. Praktisch alle homogenen Reaktionen laufen innerhalb dieser Schichtdicke ab.

Zu den Transportvorgängen zwischen der Gasphase und der Graphitoberfläche kommt der Gastransport zum jeweils zu untersuchenden Ort. Dabei handelt es sich um ein Strömungsproblem mit Quellen und Senken durch Reaktionen, die auch die Anzahl der Gasmoleküle verändern können, ferner um Durchmischungsprobleme, wenn Gasströme unterschiedlicher Zusammensetzung aufeinander treffen oder die Gasarten durch Reaktion ineinander umgewandelt werden. Erschwerend kommt hinzu, daß diese Umwandlungen insbesondere bei den Reaktionen mit Sauerstoff mit zum Teil sehr großer Geschwindigkeit ablaufen.

Bei der Implementierung des Verfahrens in das Programmsystem TINTE ergab sich bedingt durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit einiger Reaktionen ein Konvergenzproblem. Zu

dessen Überwindung mußte die Reaktionsrate in einer Weise beschränkt werden, die berücksichtigt, daß an keinem Ort mehr von einer Gassorte vernichtet werden kann als dort hingelangt und gegebenenfalls aus anderen Reaktionen gebildet wird. Dieser an sich trivialen Forderung kann bei eindimensionalen Untersuchungsmethoden in sehr einfacher Weise nachgekommen werden. Man beginnt an dieser Stelle des Gaszustroms, bestimmt die Reaktionsprodukte und benutzt die resultierende Gaszusammensetzung als Zustrom für das folgende Volumenelement. Eine Iteration wird erst notwendig, wenn die Veränderung des Gases die Strömungsgeschwindigkeit beeinflußt. Auch bei mehrdimensionalen Modellierungen, die auf die Besonderheiten der untersuchten Anordnung sehr stark eingehen können, kann in ähnlicher Weise vorgegangen werden. Zusätzliches Iterieren ist dann gegebenenfalls nur für kleine Querströme notwendig, die bei einem orthogonalen Maschennetz nicht immer vermeidbar sind.

In TINTE ist eine solche Reihenfolge nicht allgemein festlegbar. Vor allem jedoch muß bei dem benutzten Lösungsmodell jedes der Teilprobleme Gasströmung, Gasdurchmischung, Korrosion, Gastemperatur und Feststofftemperatur jeweils für sich in der ganzen Anordnung behandelt werden. Dadurch wird das oben erwähnte maschenweise Vorgehen unmöglich. Stattdessen stehen für die in den anderen Teilproblemen zu bestimmenden Größen iterativ bedingt nur vorläufige, also noch fehlerhafte Werte zur Verfügung, z.B. zu Beginn der Iteration bei einem Lufteinbruch wenige Zentimeter nach dem ersten Graphitkontakt viel zu hohe Sauerstoffkonzentrationen. Eine Konvergenz des Verfahrens kann bei dieser Vorgehensweise nur erreicht werden, wenn eine sinnvolle Beschränkung der Reaktionsgeschwindigkeit eingeführt wird.

Die Realisierung einer solchen Geschwindigkeitsbeschränkung geschieht in TINTE in ähnlicher Weise wie die Beschränkung durch den Stoffübergang zwischen Gasphase und Grenzschicht durch die Einführung eines Übergangsgesetzes zwischen dem betrachteten Volumenelement und seinen Nachbarn, das aus den Konzentrations- und Strömungsfeldern abzuleiten ist. Die Herleitung und Implementierung einer solchen für jeden Iterationsschritt näherungsweise gültigen konvergenzfördernden Beziehung gestaltete sich aufwendig. Diese zusätzliche Beziehung kann als weitere Randbedingung für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden, ähnlich wie es beim Stofftransport zwischen der Gasphase und der Feststoffoberfläche durch die Grenzschicht üblich ist. Die Konzentrationen stellen sich in der Weise ein, daß die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, die des Transports in die Grenzschicht und die mit Hilfe der Näherungsbeziehung festgelegte Geschwindigkeit gleich werden. Festgehalten werden dabei die Umgebungskonzentrationen.

Zur Bestimmung der Konzentrationen in der Gasphase und in der Grenzschicht ist bei den reagierenden Gasen O_2 , CO , CO_2 , H_2O und H_2 die Lösung eines nichtlinearen Gleichungs-

systems mit 10 Unbekannten erforderlich. Mit ihnen sind die chemischen Umsetzungen festgelegt. Deren Reaktionsraten führen zu neuen Quellen und Senken für die einzelnen Gasarten und damit zu einem neuen Konzentrationsfeld. Eine Iteration dieses Verfahrens eliminiert die Abhängigkeit von den Umgebungskonzentrationen und führt zu einem konsistenten Konzentrationsfeld.

Wie bisher ist das gefundene Konzentrationsfeld zu iterieren mit den Berechnungen des Strömungsfeldes unter Berücksichtigung der Gaszusammensetzung und der Gasquellen, sowie mit den Temperaturen im Gas und im Feststoff, die die zusätzlichen Wärmequellen aus der Chemie berücksichtigen müssen. Erst mit einem solchen aufwendigen Lösungsverfahren wurde eine hinreichende Stabilität der TINTE-Berechnungen erreicht. Damit wurden auch Aussagen zur Qualität der Gleichungen für die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten möglich, die in TINTE benutzt werden. Diese Geschwindigkeiten können nicht theoretisch hergeleitet werden, sie sind aus Experimenten zu entnehmen. Im Abschn. 7.1.2 wird gezeigt, daß ein solcher Satz von Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen in TINTE eingebaut werden konnte, mit welchem zum Experiment VELUNA konsistente Ergebnisse erreicht werden können.

Ähnliche Reaktionsmechanismen liegen vor, wenn Kondensation und Verdampfung von Wasser untersucht werden, sowohl in der Gasphase (Tröpfchenauflösung, Nebelbildung) als auch an den Feststoffoberflächen. Hier sind noch schnellere Reaktionsraten zu erwarten, aber erste Untersuchungen zeigen, daß das abgeleitete Lösungsverfahren auch diese Situation beherrschen sollte. Hierzu sind noch weitere Arbeiten notwendig.

Der Einbruch von Fremdmedien und die Korrosion des Graphits beeinflussen auch das nukleare Verhalten des Reaktors. Reaktivitätseinflüsse bei Lufteinbrüchen treten einmal durch die zusätzliche Absorption des Stickstoffs auf. Der direkte Einfluß des Sauerstoffs ist vernachlässigbar. Bei der Oxidation kommt es zu einem Graphitabbau, bei der üblichen leichten Untermoderation im HTR ist dies eine weitere Reaktivitätserniedrigung, die allerdings an anderen Stellen durch den Anteil von CO_2 und CO in der Gasphase zu einer leichten Moderationsverbesserung führen kann. Graphitablagerungen durch die rückwärts ablaufende Boudouard-Reaktion können in TINTE nicht berücksichtigt werden, sie sind in Corenähe auch nicht zu erwarten.

Bei Wassereinbruch sind überwiegend Reaktivitätserhöhungen zu erwarten, die auch durch den in seinen diesbezüglichen Auswirkungen sehr viel unbedeutenderen Graphitabbau kaum gemildert werden können. Wasserkonzentrationen, die so hoch sind, daß sie bei den üblichen HTR-Auslegungen zu einer Reaktivitätserniedrigung führen können, sind mit Wasserdampf nicht zu erreichen. Auch eine Kondensation ist im Core unwahrscheinlich, denn hier sind immer höhere Temperaturen zu erwarten, als in der Umgebung. Erst der Einbruch von

flüssigem Wasser kann das Core übermoderieren, was mit einem positiven Voidkoeffizienten gleichbedeutend ist. Nach dem Erreichen der Kritikalität z.B. durch den Xe 135-Zerfall oder durch Ziehen der Stäbe führt eine solche Situation zu einem in weiten Grenzen unbremsten Reaktivitäts- und Leistungsanstieg. Zu solchen Untersuchungen sind weitere Arbeiten an TINTE erforderlich.

7. Untersuchungen zu extremen Luft- und Wassereinbruchstörfällen mit theoretischen Modellen

(H. Gerwin, W. Katscher, R. Moormann, W. Scherer, P. Schreiner)

Im folgenden Kapitel sollen Ergebnisse der im vorigen Abschnitt kurz vorgestellten Programmsysteme dargestellt werden. Dazu werden zunächst zwei Simulationen des Experiments VELUNA beschrieben, die der Validierung der Programme dienen. Anschließend sollen Rechnungen zu Störfällen, die mit einem massiven Luft- oder Wassereinbruch einhergehen, erläutert werden.

7.1 Validierung von DURETH anhand von VELUNA-Versuchen

Aufgrund der Komplexität des VELUNA-Versuchsstandes stellt das Simulationsmodell grundsätzlich eine mehr oder weniger grobe Vereinfachung der Originalgeometrie dar. Das verwendete Programm DURETH läßt in der vorliegenden Version nur eine zweidimensionale Modellierung in Zylinderkoordinaten zu, so daß insbesondere der quadratische Innenbehälter in einen flächengleichen Zylinder umgewandelt werden mußte. Ansonsten kann jedoch, da der Versuchsbehälter zylinderförmig aufgebaut ist, von einem rotationssymmetrischen Problem ausgegangen werden. Weiterhin bedingt die Vielzahl der zu betrachtenden physikalischen Gleichungen und des daraus resultierenden Lösungsaufwands, daß nur eine begrenzte Maschenzahl, das ist die Anzahl der diskreten kreisscheibenförmigen Teilvolumina, berücksichtigt werden kann. Um das Gesamtverhalten des Versuchsstandes möglichst gut abzubilden, sind daher die Gebiete, in denen sich während eines Zeitschrittes relativ große Änderungen der physikalischen Größen ergeben, mit einer größeren Maschendichte zu belegen als andere Zonen. Hierbei ist zu beachten, daß der Programmteil THERMIX maximal 80 Maschen in axialer Richtung und 50 in radialer verwaltet, während der Programmteil KONVEK maximal 40 Maschen in axialer und 25 in radialer Richtung verwendet. Es muß auch darauf geachtet werden, daß die Maschenaufteilung von THERMIX und KONVEK deckungsgleich sind, wobei das KONVEK-Gitter lediglich das durchströmte Behältervolumen abbildet [27].

Das DURETH-Modell des Versuchsbehälter in Abb. 7.1 umfaßt neben den durchströmten Gebieten Lufteinspeisung (Hohlraum Quelle), Verteilerplatte, Kugelschüttung und Gasplenium (Hohlraum Senke) insgesamt 15 Kompositionen. Innerhalb der undurchströmten Kompositionen werden ausschließlich die Gesetze der Wärmeleitung und Wärmestrahlung betrachtet. Strahlung ist im Luftspalt zwischen Innen- und Außenbehälter und in dem sich daran anschließenden Luftspalt zur Widerstandsheizung zu berücksichtigen. Die Wider-

standsheizung wurde analog zum Versuchsstand in vier Zonen unterteilt, so daß in der Simulationsrechnung über die Kompositionsart Fluidzone unterschiedliche Heizwendeltemperaturen vorgegeben werden können.

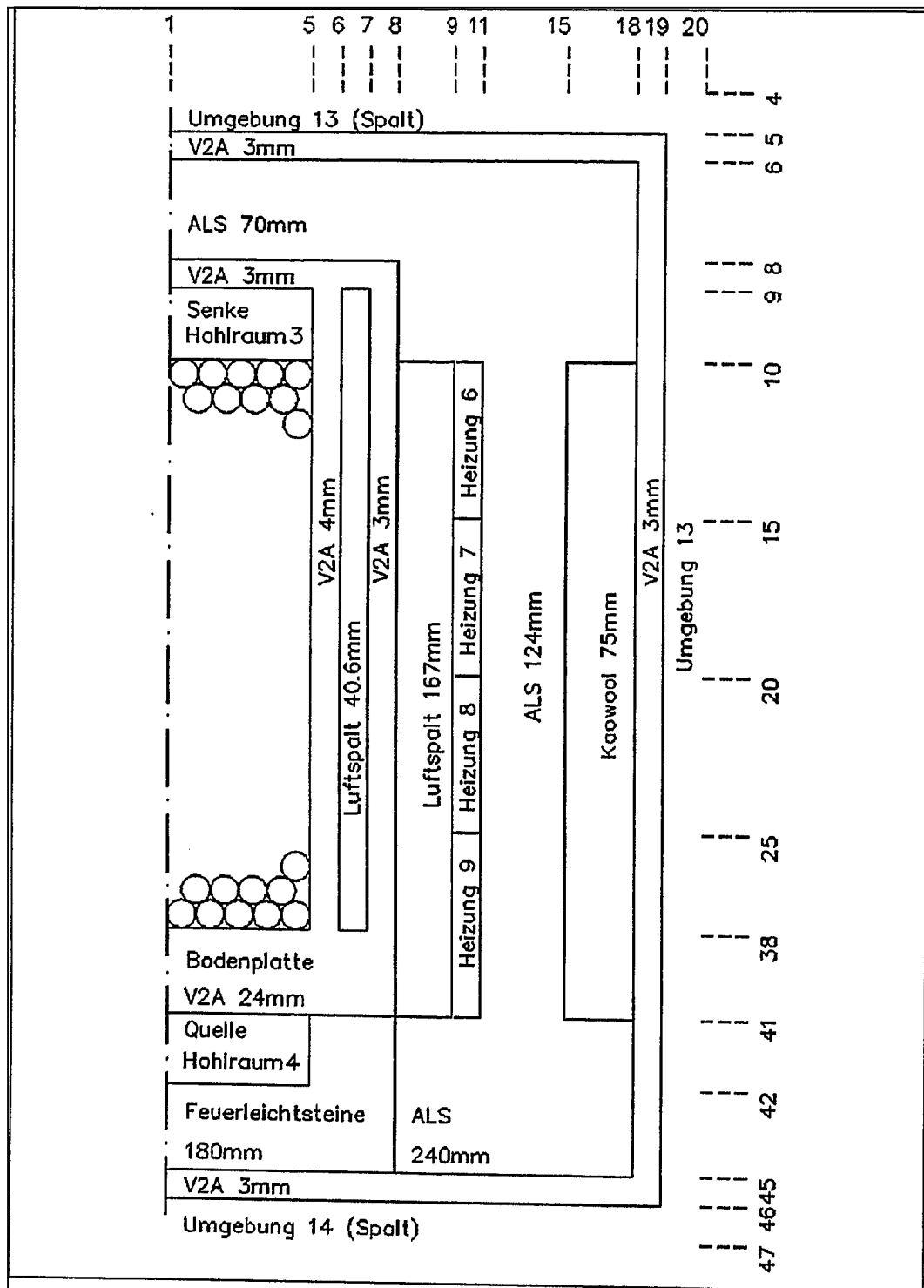


Abb. 7.1: Simulationsmodell des VELUNA-Versuchsstands [27]

Mit reiner Wärmeleitung wird nur in den Isolationsschichten und im Stahl der Behälterwand gerechnet. Die temperaturabhängigen Wärmeleitfunktionen sind bekannt und können aus

einer in DURETH implementierten Stoffwertbibliothek aufgerufen werden. Problematisch gestaltet sich jedoch die korrekte Erfassung der Wärmeleitung im Bodenbereich, da dort Wärmebrücken durch die metallischen Thermoelementdurchführungen und Wärmeaustauschrohre vorhanden sind. Für diesen Bereich wurde gemäß des Flächenanteils der Rohre innerhalb der ansonsten hauptsächlich aus Feuerleichtsteinen aufgebauten unteren Isolation eine gemittelte Wärmeleitfähigkeitsfunktion abgeleitet. Die Wärmebrücken aufgrund der elektrischen Heizungsanschlüsse konnten im Modell jedoch nicht erfaßt werden.

Über eine Quelle wird der während des Versuchs eingespeiste Luftmassenstrom eingekoppelt. Die Verteilerplatte wird als Rohrströmung abgebildet, während in der Kugelschüttung die entsprechenden Gesetze für den Wärme- und Stofftransport in einer Schüttung angewendet werden. Die Höhe der ersten zwölf Maschen in der Kugelschüttung wurde mit je 5,2 cm vorgegeben, was der Höhe einer gepackten Kugellage entspricht. Dieses ist erforderlich, um die in dem unteren Bereich des Versuchsbehälters stattfindenden sehr heftigen Verbrennungsreaktionen möglichst genau abzubilden.

Zur Validierung des Programms DURETH wurden an der Versuchsanlage Experimente zum Luftenbruch bei Starttemperaturen zwischen 800 und 1000 °C durchgeführt. Hierzu erfolgte zuerst ein inertes Aufheizen der Kugelschüttung bis sich ein annähernd stationäres Temperaturprofil in der Schüttung eingestellt hatte. In die aufgeheizte Schüttung wurde während einer Versuchszeit von 2 Stunden synthetische befeuchtete Luft mit einem mittleren Massenstrom von 6,12 kg/h eingespeist. Sämtliche Meßwerte wurden für eine spätere Auswertung bei einer Taktzeit von 80 s auf der Festplatte des angeschlossenen PC's abgespeichert. Die Graphitkugeln wurden zur Berechnung der korrosionsspezifischen Daten vor und nach dem Versuch gewogen.

Abb. 7.2 zeigt das axiale Temperaturprofil während eines Korrosionsversuchs mit einer Starttemperatur von 800 °C für fünf verschiedene Zeitpunkte. Aufgrund der Temperaturentwicklung ist zu erkennen, daß sich die Verbrennungsreaktion auf die ersten acht Kugellagen beschränkt. Im darüberliegenden Kugelschüttungsbereich sind die Temperaturen während der gesamten Versuchszeit nahezu konstant. Die hier durch die Boudouard-Reaktion benötigte nur sehr geringe endotherme Reaktionswärme wird durch die zugeführte Heizwärme vollständig ausgeglichen.

Die größte Temperaturtransiente wurde in der zweiten Kugellage innerhalb der ersten Stunde gemessen. Der geringe Temperaturanstieg in der zweiten Hälfte des Versuchs ist darauf zurückzuführen, daß die Wärmeverluste über die äußere Oberfläche des Versuchsbehälters nun die frei werdende Verbrennungswärme kompensieren. In Abb. 7.3 ist für die fünf verschiedenen Zeitpunkte das simulierte axiale Temperaturprofil dargestellt. Auch hier ist zu erkennen, daß sich die Verbrennungsreaktionen auf die unteren 8 Kugellagen beschränkt.

Ein Vergleich der Maximaltemperaturen des Versuchs und der Simulation zeigt, daß die größte Temperaturdifferenz nach 3600 s 11,9 °C und zum Versuchsende nach 7 200 s gar nur noch 1,3 °C beträgt.

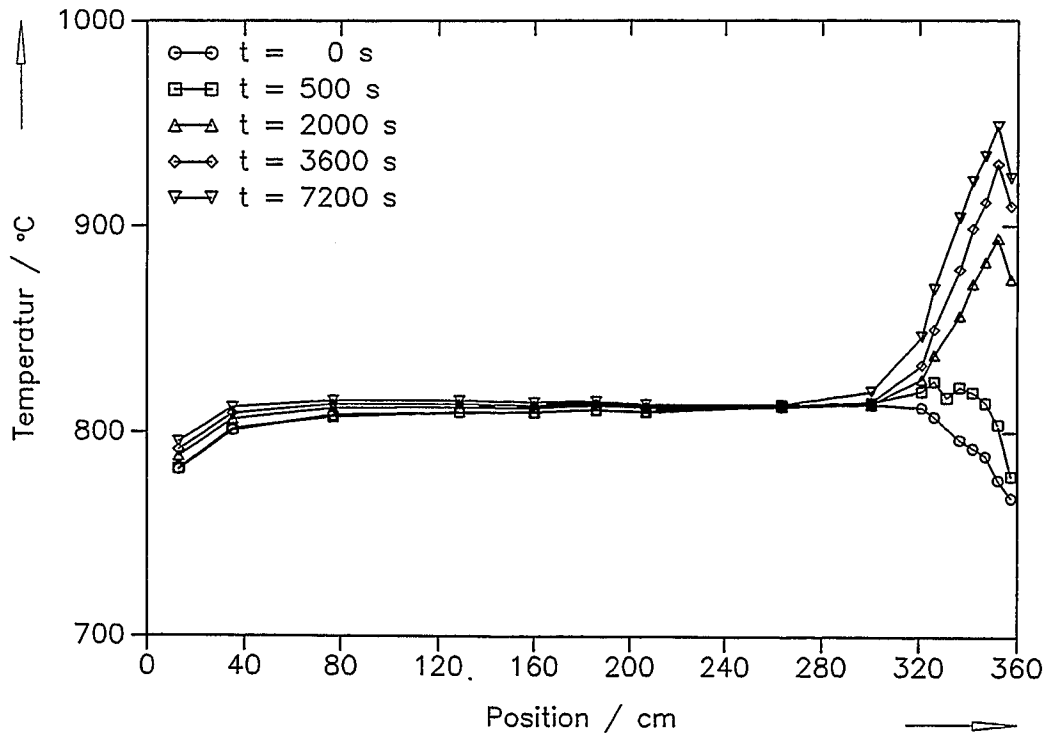


Abb. 7.2: Gemessene Temperaturprofile in der Kugelschüttung ($T_{Start} \approx 800$ °C)

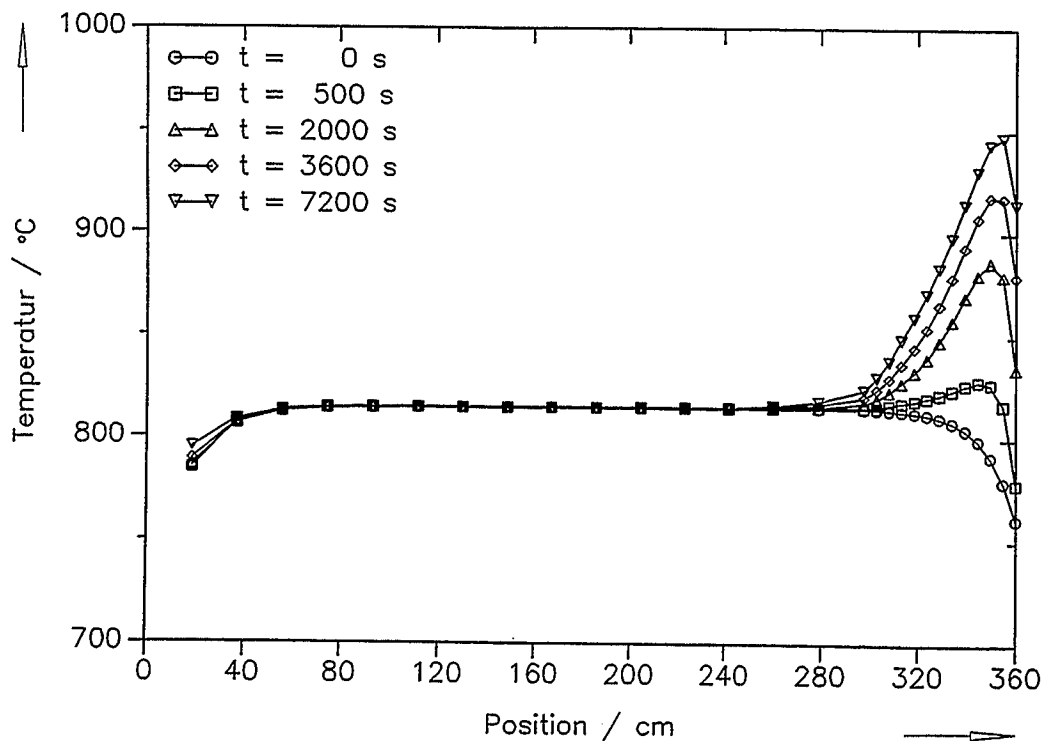


Abb. 7.3: Berechnete Temperaturprofile in der Kugelschüttung ($T_{Start} \approx 800$ °C)

Die Reaktionsgaszusammensetzung ist während der Versuchszeit in erster Näherung konstant. Die Boudouard-Reaktion führt zu einer teilweisen Vergasung des Brennelementgraphits mit dem bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxid, so daß ein CO-Gehalt von etwa 0,28 % gemessen wurde. Der CO_2 -Gehalt liegt entsprechend unter dem O_2 -Gehalt der eingespeisten Luft. Die Gaszusammensetzung am Austritt des Versuchsbehälters stellt einen Ungleichgewichtszustand dar, denn die Verweilzeit des Reaktionsgases ist wegen der nur geringen Reaktionsrate der Vergasung bei $T \approx 800^\circ\text{C}$ zu kurz, um die Reaktion vollständig bis zum chemischen Gleichgewicht ablaufen zu lassen.

In Abb. 7.4 ist die gerechnete Reaktionsgaszusammensetzung über der Schüttungshöhe nach 3600 s dargestellt. Der O_2 -Gehalt ist bereits nach ca. 0,4 m vollständig zu CO_2 umgesetzt. In dem darüberliegenden Schüttungsbereich setzt die Boudouard-Reaktion ein, die zu einem linearen Anstieg des CO-Gehaltes im Reaktionsgas führt. Aufgrund der Abbrandabhängigkeit der Boudouard-Reaktionsrate steigt der CO-Gehalt im Verlaufe der Simulationszeit von 1,41 % auf 1,57 % an, während der CO_2 -Gehalt entsprechend von 18,85 % auf 18,77 % fällt.

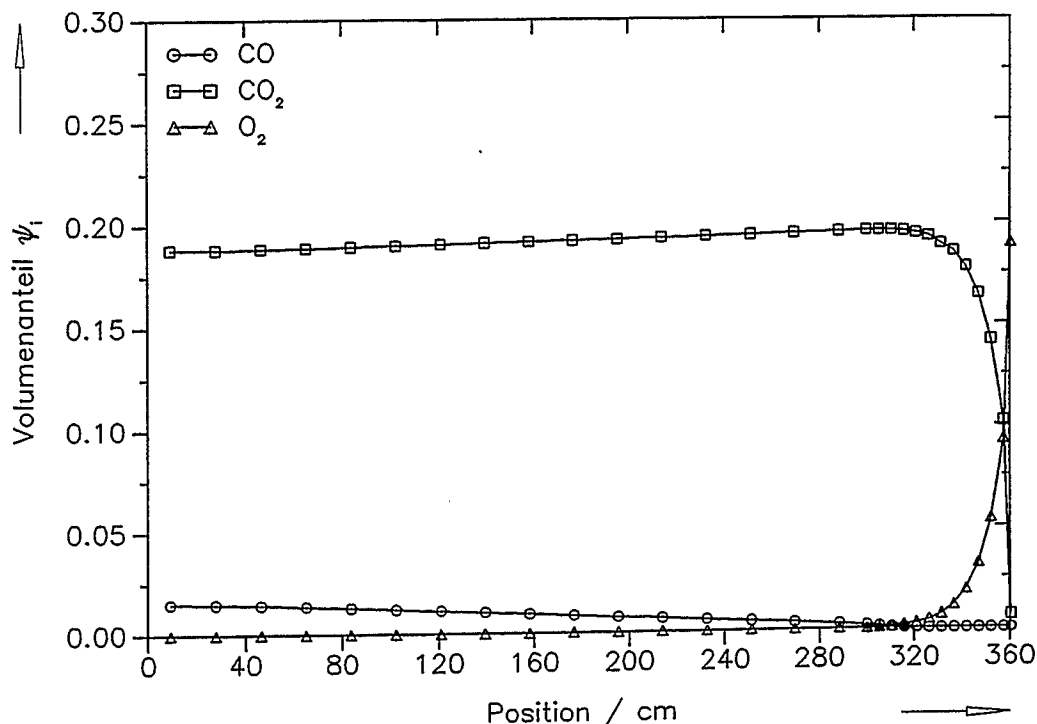


Abb. 7.4: Berechnete Gaszusammensetzung über der Schüttungshöhe

Die Werte der berechneten Reaktionsgaszusammensetzung am Versuchsstandsaustritt liegen in der Größenordnung der dort gemessenen Gaskonzentrationen, wobei die Differenzen im wesentlichen wohl durch die Abweichungen bei der Berechnung des Abbrands durch die Boudouard-Reaktionsgleichung im niedrigen Temperaturbereich und das aufgrund ihrer

unterschiedlichen Vorgeschichte auch unterschiedliche Verhalten der verwendeten Graphitkugeln begründet sind.

In Abb. 7.5 ist das Ergebnis der Kugelein- und Kugelauswaage als relativer Massenverlust für jede der 69 Kugellagen dargestellt. Bezugswert ist der nach dem Versuch insgesamt bestimmte Graphitmassenverlust von 997 g. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich durch die Verbrennungsreaktion ca. 97 % des Graphitmassenverlustes auf die ersten 8 Kugellagen verteilen, in denen der Sauerstoff komplett umgesetzt wird. Auf die darüberliegenden noch verbleibenden 61 Kugellagen sind durch die Boudouard-Reaktion lediglich ca. 3 % des Graphitmassenverlusts gleichmäßig verteilt.

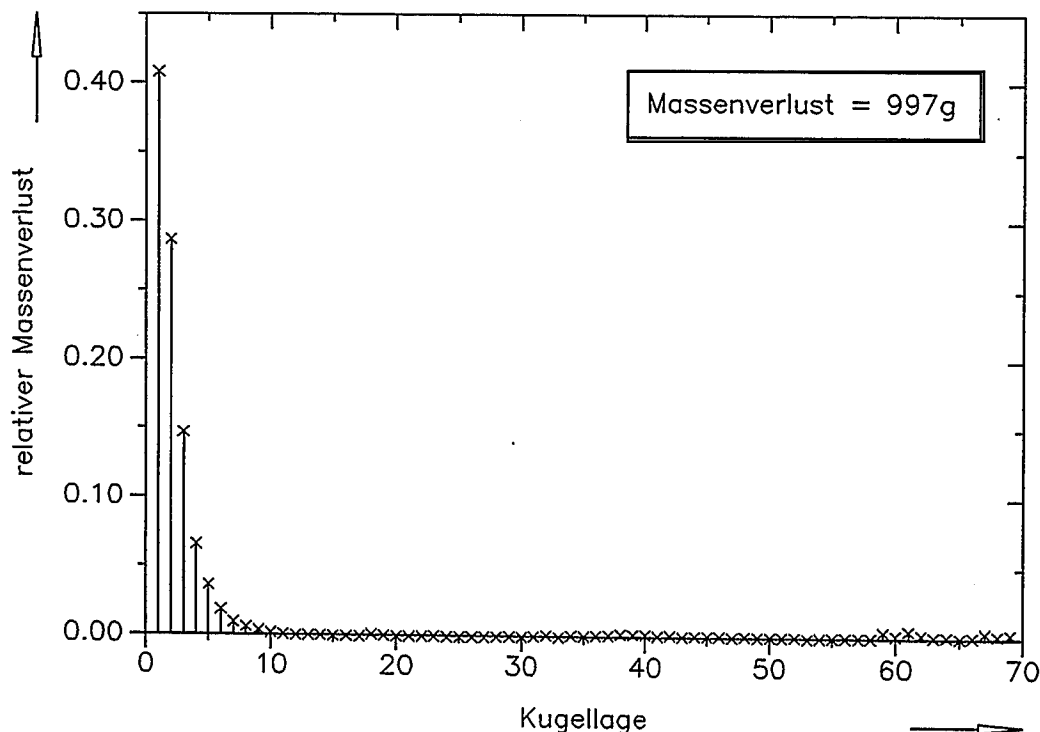


Abb. 7.5: Gemessener relativer Massenverlust der einzelnen Kugellagen

Die Simulation ergab einen integralen Korrosionsmassenverlust von 1040 g. Der gegenüber dem experimentellen Massenverlust erhöhte Graphitumsatz ist mit dem gerade im chemischen Bereich nur recht ungenau zu bestimmenden Verhalten der Boudouard-Reaktionen erklärbar. Da sich die eigentliche Verbrennungsreaktionszone nur auf einen kleinen Bereich beschränkt, soll ein Vergleich der Korrosionsmassenverluste für die ersten 12 Kugellagen in Abb. 7.6 erfolgen. Es zeigt sich, daß die berechneten den gemessenen Massenverlusten doch sehr nahe kommen. Dadurch, daß die Bodenplatte des VELUNA-Versuchsstandes wegen ihrer komplexen Strömungsführung nicht exakt modelliert werden kann, führt die unterschiedliche Anströmung der Kugelschüttung mit Luft in den ersten beiden Kugellagen zu Abweichungen von bis zu ca. 20 %.

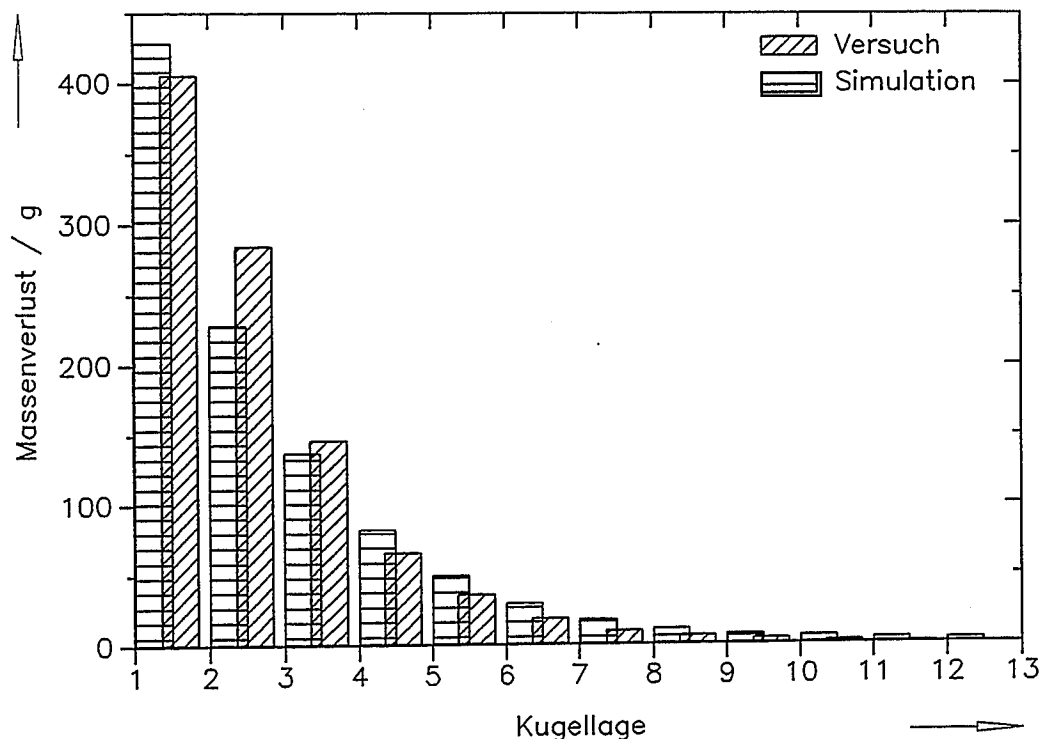


Abb. 7.6: Vergleich der gemessenen und berechneten Massenverluste in den ersten 12 Kugellagen

Die Ergebnisse der Simulation stimmen qualitativ mit dem experimentellen Verhalten gut überein. Während die Temperaturprofile nur geringe Unterschiede aufwiesen, ist die maximale Abweichung der Massenverluste in den ersten beiden Kugellagen etwa 20 %. Die Ursache für diese Diskrepanz ist auf den Einfluß der im Experiment verwendeten Gasverteilerplatte zurückzuführen. Die Werte der gerechneten Gaszusammensetzung liegen im Bereich der gemessenen Gaskonzentrationen, die allerdings beim Kohlenmonoxid um eine Größenordnung schwankt.

7.2. Validierung des TINTE-Korrosionsmoduls an VELUNA-Versuchen

Experimentelle Korrosionsuntersuchungen werden im wesentlichen entweder mit dem Ziel durchgeführt, Reaktionsgesetzmäßigkeiten wie z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit im Detail zu erforschen oder um einen Überblick über das Reaktionsgeschehen in einer komplizierten, größeren Anlage dadurch zu gewinnen, daß im Experiment die wesentlichen Merkmale dieser Anlage modelliert werden.

Bei beiden Zielrichtungen eines Experiments sind Modellannahmen notwendig, um die Ergebnisse auf andere oder auch ähnliche Fragestellungen übertragen zu können. Als eine solche Modellierung kann eine Beschreibung der Korrosionsvorgänge dienen, wie sie im Kapi-

tel über den Korrosionsmodul in TINTE dargelegt wurde. Bei einer solchen Modellierung sind Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten notwendig, die vorwiegend aus Experimenten des ersten Typs abgeleitet werden.

Das Experiment VELUNA [16] ist überwiegend auf den zweiten Aspekt ausgerichtet und soll unter anderem die axiale Abhängigkeit der Korrosionsvorgänge in den Brennelementen eines Hochtemperaturreaktors untersuchen. Der Korrosionsmodul des Reaktordynamikcodes TINTE [39, 40, 41] wurde bei seiner Erstellung nur auf einen Wassereinbruch im Reaktor angewandt. Das damals implementierte Lösungsverfahren war nicht in der Lage, auch bei den sehr viel schnelleren Oxidationsgeschwindigkeiten beim Luftereinbruch konvergente Lösungen zu liefern. Der erste Impuls aus der Notwendigkeit, VELUNA mit TINTE zu analysieren, bestand also darin, das Lösungsverfahren derart abzuändern, bzw. teilweise neu zu entwickeln, das den nun gestellten Anforderungen genügt. Erst nachdem mit einem aufwendigen Lösungsverfahren eine hinreichende Stabilität der TINTE-Berechnungen erreicht wurde, konnten Rechnungen zu VELUNA begonnen werden.

Bei der Modellierung des quadratischen Reaktionsrohres mit 24 cm Kantenlänge mußte dieses zunächst durch ein flächengleiches Kreisrohr ersetzt werden, weil in TINTE lediglich *R-Z*-Geometrie vorgesehen ist. Da schon auf den ersten Zentimetern in axialer Richtung ein ganz wesentlicher Anteil der Reaktionen abläuft, wurde hier eine Unterteilung in Maschen von jeweils 1 cm Länge vorgenommen, die nach oben dann auf 15 cm erweitert wurden. Radial wurden drei Maschen gleichen Querschnitts gewählt. Mit ihnen konnte die Struktur der Bodenplatte, die zur Gasverteilung mittels enger Bohrungen dient, allerdings nicht aufgelöst werden. Eine Einteilung, die das annähernd ermöglicht hätte, führte dann zu Konvergenzschwierigkeiten. Aus diesem Grunde wurde angeregt, auf dieser Bodenplatte zunächst inerte Kugeln (Keramik- oder Stahlelemente) zu schichten, so daß die Gasströmung sich beim Erreichen der ersten Graphitkugellage homogenisiert hat. Eine spätere Wiederholung des Experiments in einer solchen Weise, bei der das Auftreffen von Gasstrahlen aus den engen Bohrungen auf den Graphit vermieden wurde, führte zu besser nachvollziehbaren Ergebnissen [16].

Erste Versuche, den Reaktionsablauf zu berechnen, zeigten, daß die aus der Literatur entnommene und in [41] nicht ausgetestete Reaktionsgeschwindigkeit für die Boudourd-Reaktion falsch war, nach ihr entsteht kein Kohlenmonoxid. Auch andere Literaturangaben hierzu sind z.T. in sich widersprüchlich wie z.B. in [45] und beschreiben den im Experiment gefundenen CO-Anteil nur fehlerhaft. Allerdings ist anzumerken, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Graphitsorte, von (auch oberflächlichen) Verunreinigungen und bei jeder Sorte unterschiedlich von dem schon erreichten Abbrand (Korrosionsfortschritt)

abhängt. Mit den Daten aus [46] stimmte der Verlauf dieser Reaktion dann sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis überein.

Es existieren verschiedene Messungen für die Oxidation des Graphits mit dem Luftsauerstoff. In der folgenden Abbildung wird die in [47] angegebene und ursprünglich in [41] implementierte mit einer in [4] vorgeschlagenen Beziehung verglichen, wobei bei der letzteren die Verzögerung der Reaktionsrate durch den Stofftransport des Sauerstoffs zur Brennelementoberfläche weggelassen wurde, also lediglich die chemischen Umsatzraten aufgetragen wurden. Sie unterscheiden sich um etwa eine Größenordnung. Die Auswirkungen dieses zunächst bedeutsam erscheinenden Unterschieds sind aber relativ klein. Die TINTE-Rechnungen zum Experiment VELUNA mit beiden Reaktionsgeschwindigkeiten zeigten Ausdehnungen der Oxidationszone, die sich um weniger als den Faktor zwei unterschieden.

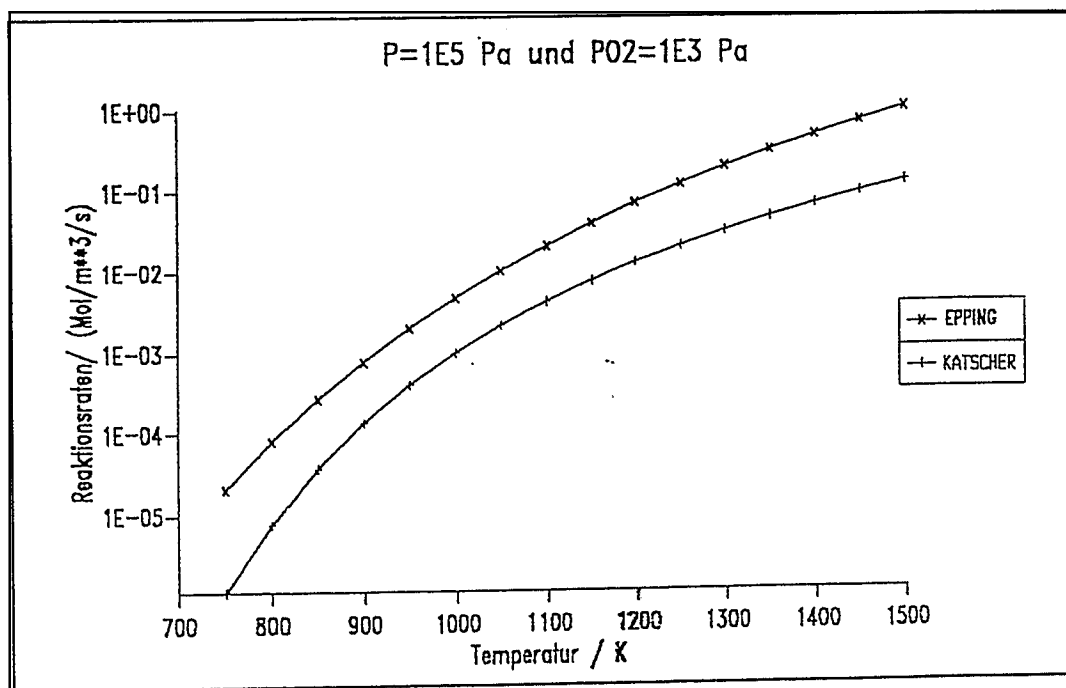


Abb. 7.7: Vergleich der chemischen Korrosionsraten durch Sauerstoff

In [47] wird nichts über den Einfluß des Stofftransports ausgesagt, z.T. wird er wahrscheinlich durch den Inhibierungsformalismus berücksichtigt. In [4] wird der Stoffübergang als zusätzlicher Reaktionswiderstand durch eine Optimierung an die experimentell gefundenen Werte angepaßt. Dieser so bestimmte Stoffübergangskoeffizient läßt sich für sehr kleine Reynolds-Zahlen bzw. sehr kleine Geschwindigkeiten nicht als stetige Extrapolation der KTA-Regel [43] interpretieren. In TINTE wurde bei den Rechnungen mit den beiden Reaktionsgeschwindigkeiten die oben erwähnte Extrapolation benutzt.

Für die Nachrechnung des VELUNA-Experiments wurde eine weitere Beziehung in TINTE implementiert, die sich auf die in [4] veröffentlichten Ergebnisse bezieht, deren Interpretati-

on jedoch abgeändert werden mußte. Die Korrosionsgeschwindigkeit des Graphits durch Sauerstoff ist so groß, daß dessen Konzentrationsabsenkung in der Grenzschicht zur wesentlichen Reaktionsbremse wird. Diese Absenkung ist experimentell nicht erfaßbar. Rechnerisch wird sie üblicherweise mit dem Ansatz

$$R_s = \beta^* \times (c_\infty - c_{Gr})$$

beschrieben. Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ist mit den Konzentrationen in der Grenzschicht c_{Gr} als

$$R_c = k \times c_{Gr}$$

anzusetzen. Hier hängt k von der Temperatur und von den Konzentrationen der anderen Gase, die inhibierend wirken können, ab. Bei Reaktionsordnungen $\neq 1$ kann auch die Konzentration des reagierenden Gases inhibierend wirken. Dieser Ansatz eignet sich wenig, um eine direkte Bestimmung von k durch eine optimale Anpassung an experimentell gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten vorzunehmen, denn aus solchen Messungen kann keine Aussage über c_{Gr} gemacht werden.

Beide Geschwindigkeiten, R_s und R_c , müssen gleich sein, denn in der Grenzschicht kann keine Speicherung erfolgen. Für die messbare Reaktionsgeschwindigkeit R muß also

$$R = R_s = R_c$$

gelten. Mit beliebigen Werten für a und b gilt dann auch die Identität

$$R^a = (1 - b) \times R_s^a + b \times R_c^a.$$

Setzt man $a = -1$ und $b = c_{Gr} / c_\infty$, so erhält man die Beziehung

$$R = \frac{c_\infty}{\frac{1}{\beta^*} + \frac{1}{k}},$$

die sich sehr gut zur Anpassung der Funktion $k(T)$ bzw. $k(T, c_i)$ eignet, wenn β^* aus einem Nusseltgesetz bestimmt wird, wozu KTA 3102.2 [43] allerdings außer der Kugeloberflächentemperatur auch die Gastemperatur erfordert. Dabei können gegebenenfalls für die inhibierend wirkenden c_i auch die Konzentrationen aus der Gasphase anstatt aus der Grenzschicht benutzt werden.

Die Anpassung in [4] ist leider nicht in dieser Weise vorgenommen worden. Hier wurde auch die jeweilige Gastemperatur nicht mitgemessen, so daß keine Nusselt- bzw. Sherwood-Zahl nach der KTA-Regel bzw. deren Extrapolation bestimmt werden kann. Die

Anpassung wurde stattdessen in der Weise vorgenommen, daß auch β^* als Optimierungsparameter bei der Anpassung benutzt und eine Beziehung der Form

$$R_{Ex} = \frac{c_{\infty}}{\frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k'}}$$

gefunden wurde. Es ist klar, daß bei $\beta^* \neq \beta'$ ein Ersetzen von R_c durch $R' = k' \times c_{G''}$ zu falschen Reaktionsgeschwindigkeiten führen muß. Richtig ist es, $R = R_{Ex}$ zu fordern, was zu

$$\frac{1}{b^*} + \frac{1}{k} = \frac{1}{b'} + \frac{1}{k'}$$

führt und die Beziehung

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k'} + \frac{1}{\beta'} - \frac{1}{\beta^*}$$

liefert. Das bedeutet, daß es möglich ist, eine effektive chemische Reaktionsgeschwindigkeit für ein gegebenes Stoffübergangsgesetz zu bestimmen, wenn eine solche für ein in gewissen Grenzen willkürlich anders gewähltes Stoffübergangsgesetz bekannt ist. Eine Einschränkung ist nur dadurch gegeben, daß die rechte Seite der letzten Beziehung positiv bleiben muß. Dieses Verfahren wurde in TINTE implementiert, um die in [4] gegebenen Korrosionsgeschwindigkeiten benutzen zu können.

Mit den so implementierten Reaktionsgeschwindigkeiten konnte der Verlauf des Experimentes VELUNA weitgehend reproduziert werden (Abb. 7.8). Abweichungen waren in der Nähe der Bodenplatte zu erwarten und zeigen sich hier in einer etwas erhöhten Korrosionsrate, die den Sauerstoff etwas schneller bindet, so daß 20 cm weiter nur noch weniger Korrosion auftreten kann. Leider umfaßt dieser etwas unsichere Bereich die Orte mit den größten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Während des Transientenverlaufs stimmen die gemessenen Temperaturen sehr gut mit den an den Positionen der Thermoelemente gerechneten überein. Die radiale Abhängigkeit konnte nicht experimentell erfaßt werden. Größte Abweichungen treten auch hier in der Nähe der Bodenplatte auf, was außer den Gasströmungseffekten seine Ursache auch in Modellierungsschwierigkeiten der keramischen Bodenstruktur mit einer Vielzahl an metallischen Durchführungen hat.

Die Rechnung gibt weiterhin einen Einblick in den axialen Verlauf der Konzentrationen im Reaktionsrohr, dessen experimentelle Messung nicht in VELUNA, aber in dem Nachfolgeexperiment NACOK vorgesehen ist. So ist der Sauerstoff in ca. 20 bis 30 cm unter 10 %

abgesunken - diese Strecke hängt von der erreichten Reaktionstemperatur ab. Erst 60 cm nach dem Lufteintritt wird eine CO-Konzentration sichtbar. Solange noch Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, wird jedes gebildete CO bei den vorliegenden Temperaturen sofort oxidiert.

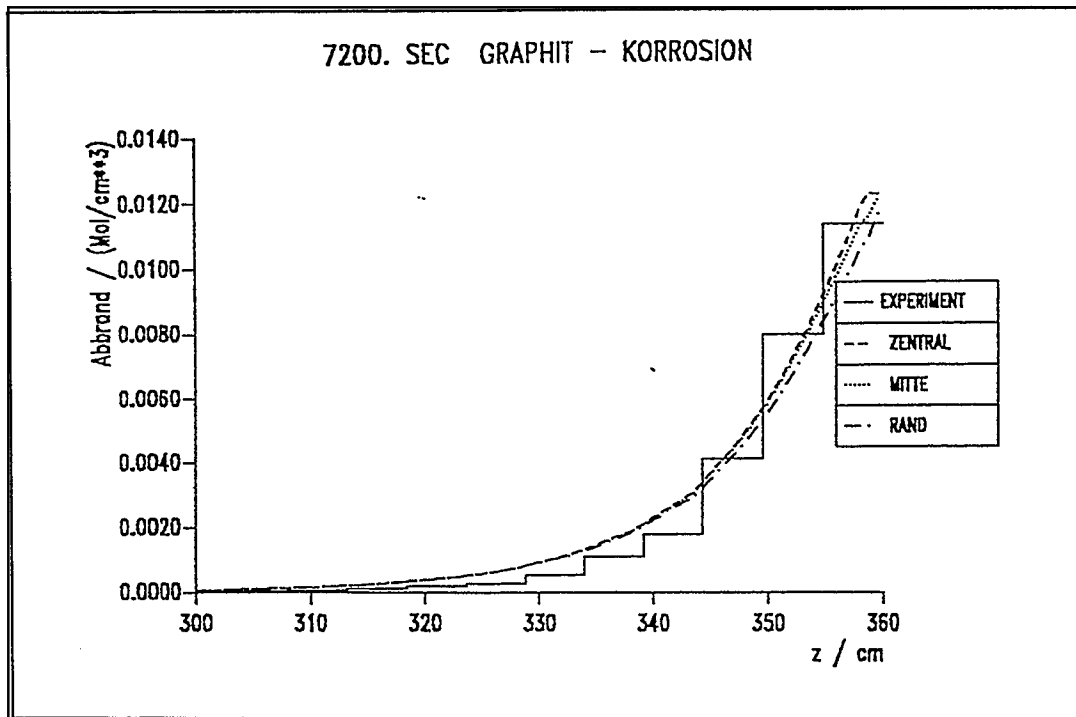


Abb. 7.8: Gemessener und radialer Verlauf des gerechneten Graphitabbrandes nach 2 Stunden in den unteren Kugelschichten

Die Analyse des VELUNA-Experiments kann insgesamt als Nachweis für die Brauchbarkeit der Strömungs- und Wärmetransportmodule sowie insbesondere des Chemieanteils mit den oben beschriebenen Reaktionsgeschwindigkeiten in TINTE angesehen werden. Sie stellt damit einen weiteren, wesentlichen Schritt zur Validierung dieses Programmsystems dar. Eine Nachrechnung des neueren VELUNA-Experiments mit inerten Kugeln am Boden des Versuchsrohres steht noch aus, sie sollte die verbliebenen Diskrepanzen weiter verringern.

7.3 Störfallrechnungen mit REACT/THERMIX

Eine zusammenfassende Darstellung der REACT/THERMIX-Rechnungen zu massiven **Lufteinbrüchen** findet sich in [38], hier werden daher nur einige exemplarische Ergebnisse genannt. Zuerst sei bemerkt, daß Rechnungen für Lufteinbruchfälle bei Zwangskonvektion sowie Naturkonvektion im Primärkreis ausgeführt wurden. Der Gasaustausch an der Leckstelle zwischen Primärkreis und Reaktorgebäude wurde für die Zwangskonvektionsfälle parametrisiert, bei den Fällen mit Naturkonvektion wurde davon ausgegangen, daß reine

Luft in den graphitischen Corebereich eintritt. Die Abb. 7.9 und 7.10 demonstrieren REACT/THERMIX-Ergebnisse für Lufteinbruchstörfälle in den THTR-300 mit Zwangskonvektion. In Abb. 7.9 sind für den Fall eines Lufteintritts an der Leckstelle von 15 Vol.-% des umgewälzten Nachwärmeabfuhrstroms von $10 \text{ Nm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ die Temperaturen, Abbrandraten und Abbrandprofile zeitabhängig angegeben. Es zeigt sich, daß zu Störfallbeginn wegen der dann hohen Nachwärmeleistung die Reaktionsfront entgegen der Strömung (Richtung Deckenreflektor) wandert, was zu einem Aufsteilen der Temperaturfront führt. Mit abnehmender Nachwärmeleistung kehrt sich die Wanderungsrichtung jedoch um, und die Reaktionsfront wird aus dem Reaktor herausgeblasen. In diesem Fall ergeben sich wegen der relativ schnellen Reaktionszonenwanderung eine breite Verteilung des Abbrands und damit relativ niedrige Maximalabbrände; eine massive Spaltproduktfreisetzung ist daher in diesem Fall nicht zu erwarten, kann aber bei höheren eintretenden Luftmengen durchaus vorkommen, wie Abb. 7.10 zeigt. Hier ist der Parameterbereich für den Kühlgasstrom und die Lufteintrittsrate aufgetragen, in welcher der THTR noch sicher gekühlt werden kann bzw. in welchem massive Schäden bis hin zum Graphitbrand auftreten werden.

Für den HTR-Modul sind typische Ergebnisse von Kaminzugrechnungen in Abb. 7.11 wiedergegeben. Gezeigt sind hier die Temperaturprofile für verschiedene Luftdurchsätze 20 h nach Störfallbeginn unter der Annahme, daß der Lufteintritt unmittelbar nach einer schnellen Druckentlastung aus dem Normalbetrieb einsetzt, sowie für den Fall eines Luftmassenstroms von $0,3 \text{ kg/s}$ unter der Annahme, daß zwischen Druckentlastung und Lufteintrittsbeginn 30 h Kernaufheizung liegen. Es ist zu beachten, daß es sich dabei um Rechnungen für eine ältere Konzeptvariante des HTR-Modul von 1981 handelt, welche vor allem höhere Bodenreflektortemperaturen im Vergleich zum aktuellen Konzept aufweist. Rechnungen für das aktuelle Konzept, welche von SIEMENS/INTERATOM in Kooperation mit KFA ausgeführt wurden, sind in [38] beschrieben. Die Strömungspfade während des Störfalls sind in Abb. 7.11 sichtbar. Der gesamte Bereich dabei möglicher Lufteintrittsraten ($0,02\text{--}0,6 \text{ kg/s}$) wurde untersucht, wobei als Störfallrandbedingungen angenommen wurde, daß das Kühlsystem des Druckbehälters (Flächenkühler) in Betrieb bleibt. Letzteres verändert zwar die Temperatur des aktiven Cores nur wenig, kann aber die Reflektortemperaturen deutlich senken. Auch in allen Fällen mit sofortigem Lufteintritt kommt es zu einer Kernaufheizung, wie die Abb. 7.11 ausweist. Bei hohen Lufteintrittsraten treten im Bodenreflektor zusätzliche chemische Wärmequellen von bis zu $1,6 \text{ MW}$ aufgrund der Graphitverbrennung auf, dafür wirkt die endotherme Boudouard-Reaktion mit zunehmender Coraufheizung im aktiven Core kühlend (Wärmeaufnahme bis $0,5 \text{ MW}$). Wie die Abbildung zeigt, tritt dementsprechend aufgrund der Graphitverbrennung ein ausgeprägter Temperaturpeak im Bodenreflektor auf, während die Maximaltemperaturen im aktiven Corebereich deutlich unter 1600°C , d.h. unter dem Wert der normalen Kernaufheizung verbleiben.

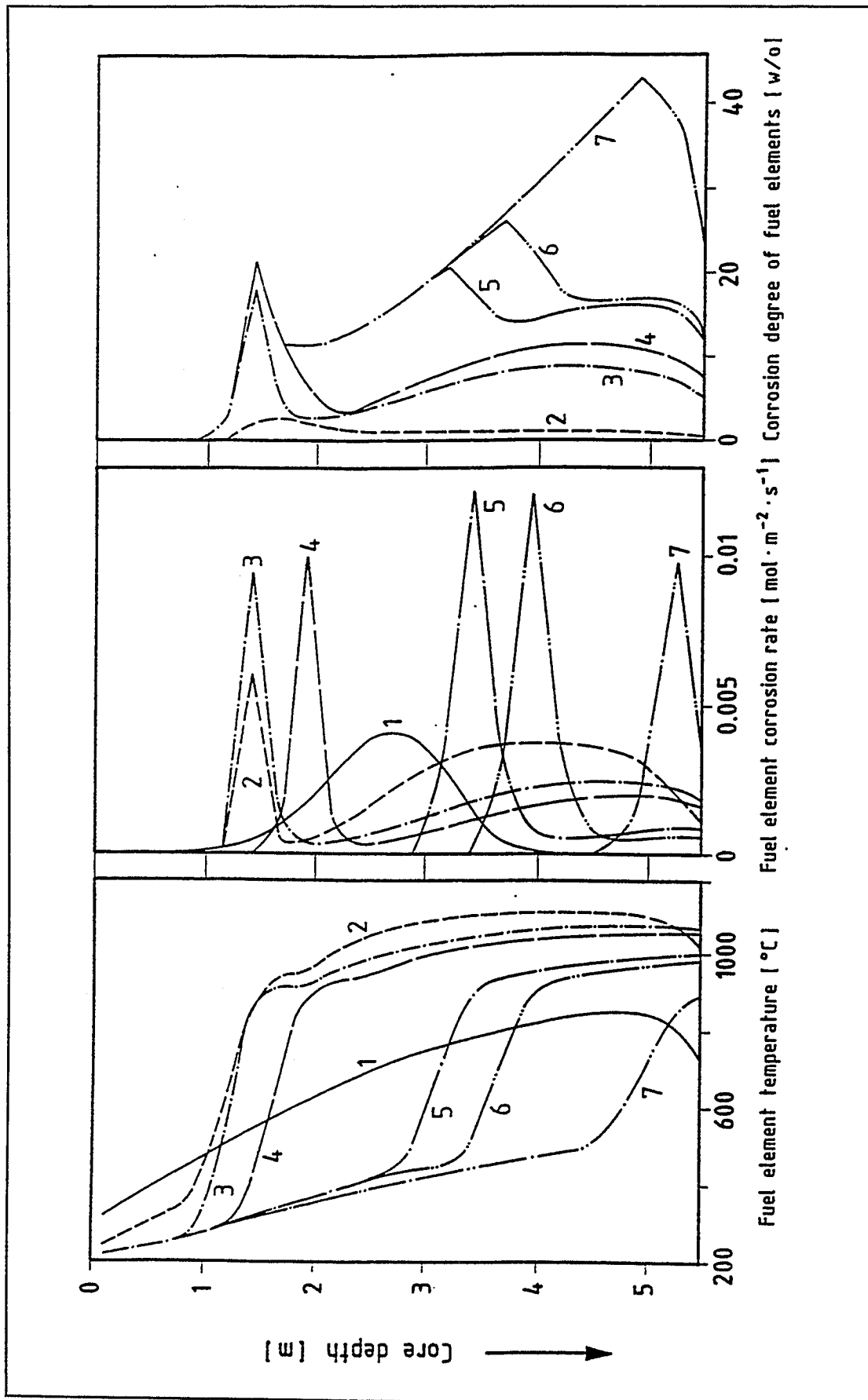


Abb.:7.9: Profile der Brennelementtemperaturen (a), Korrosionsraten (b) und des Korrosionsgrades (c) entlang der Coreachse des THTR-300 während eines Luftereinbruchs (Nachw rmeabfuhrkapazit t $10 \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$, Luftgehalt des eintretenden Gases 15 Vol.-%) für verschiedene Zeiten nach Störfalleintritt (1 = 0 h; 2 = 3 h; 3 = 13,4 h; 4 = 19 h; 5 = 36 h; 6 = 42,3 h; 7 = 68,3 h)

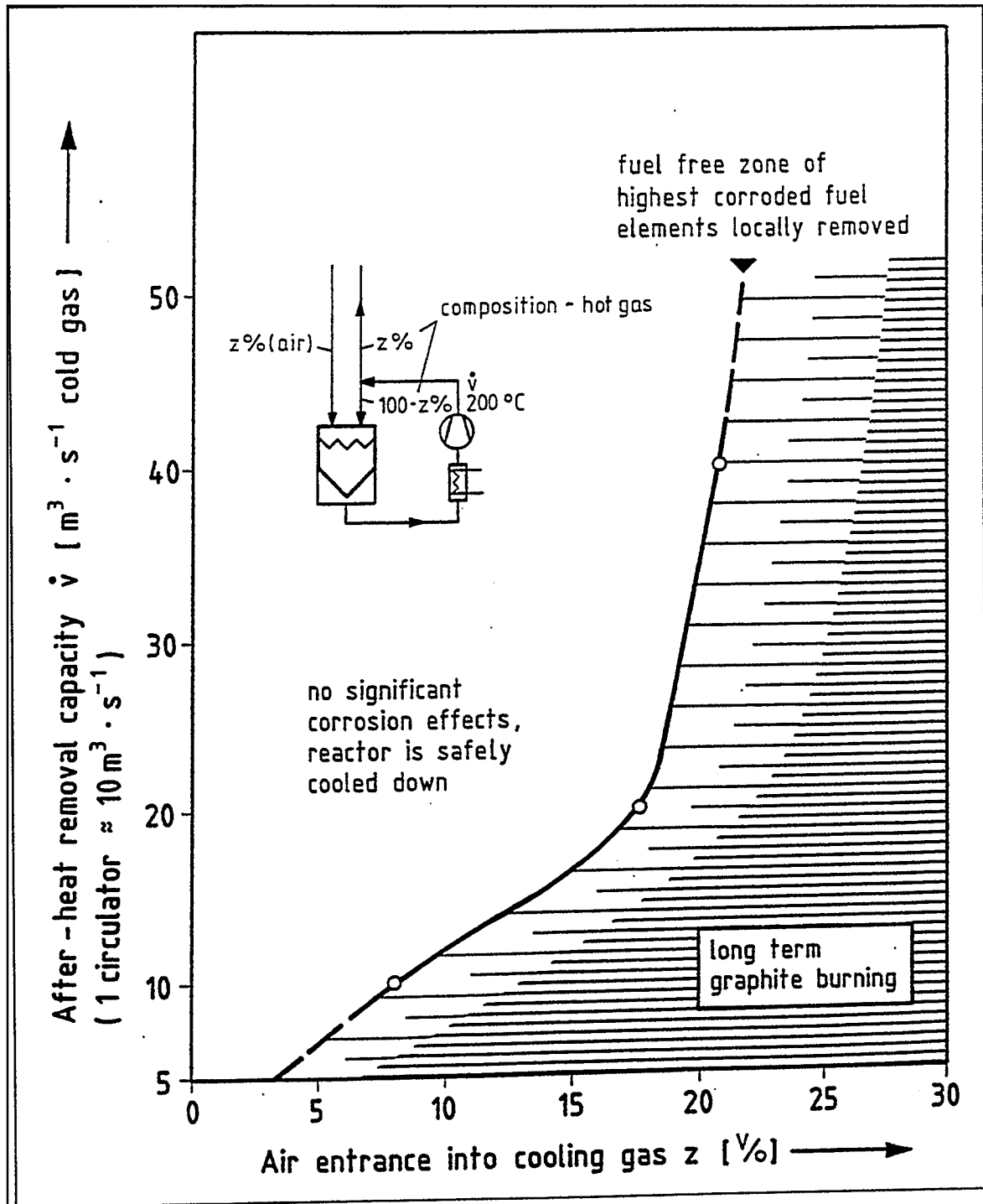


Abb.: 7.10: Massiver langandauernder Luftereinbruch in den THTR-300 bei Zwangsdurchströmung ($T_{\text{Kaltgas}} = 200^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$), die Auswirkungen der Korrosion hängen von der Nachwärmeabfuhrkapazität und dem Luftgehalt im Kühlgas ab (Berechnung mit REACT/THERMIX)

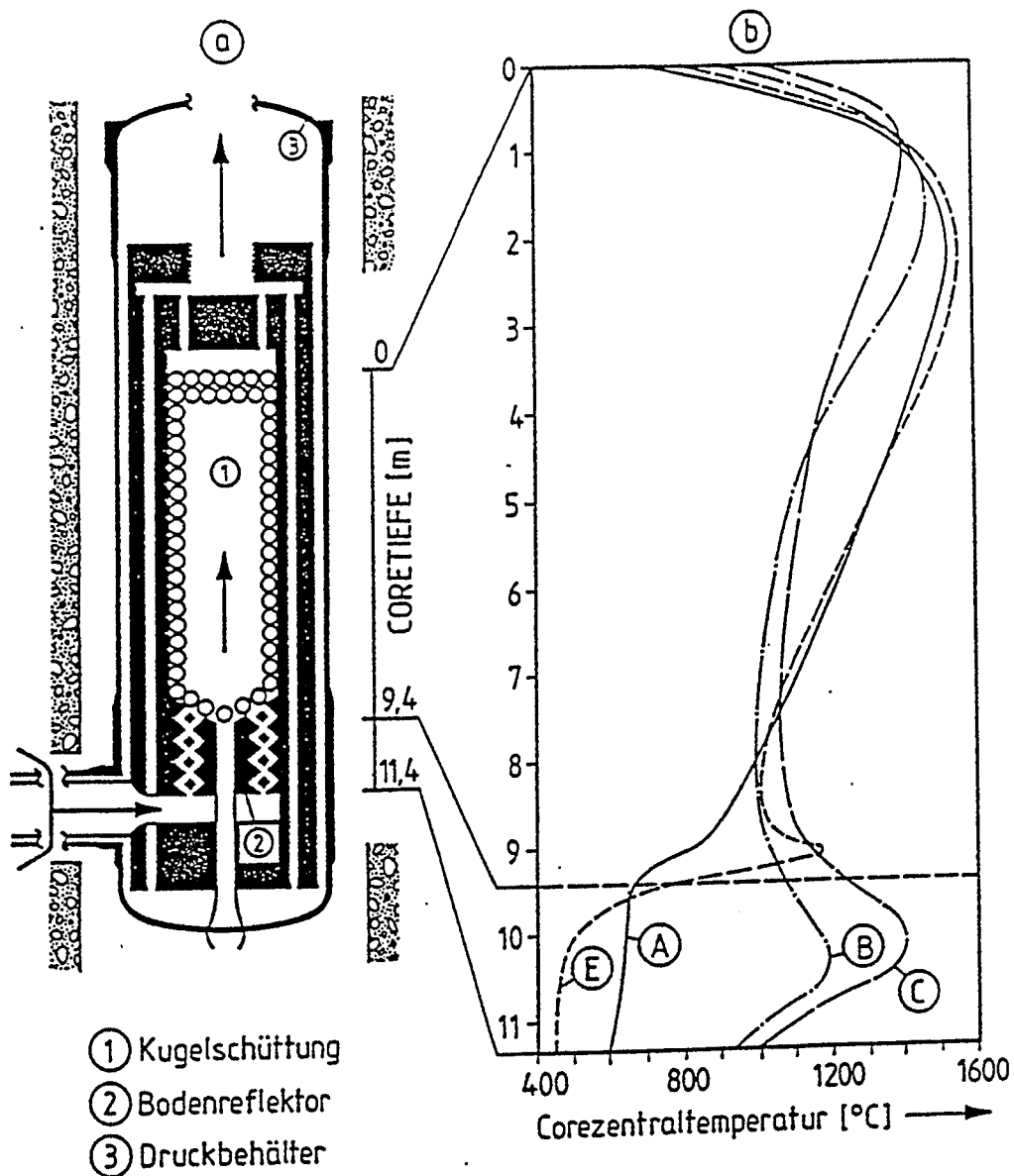
Die wesentlichen Korrosionsprozesse finden also im Bodenreflektor statt, dessen Versagen ist bei hohen Lufterintrittsraten im Bereich von Tagen zu erwarten. Zu diesem Zeitpunkt sind Brennelemente soweit zerstört, daß maximal 2 - 3 % aller Brennelementpartikeln freiliegen. Dabei wurde von einem Verhältnis von maximalem zu mittlerem Abbrand einzelner Brennelemente von 3 ausgegangen, ein Effekt, der auf nicht einheitliche Stoffübergangszahlen bei

Umströmung von Kugeln zurückgeht. Ob die Partikelfreilegung bei TRISO-Partikeln zu Spaltproduktfreisetzung führt, kann angesichts der Schutzwirkung einer sich aus dem SiC der Partikelbeschichtung bildenden SiO_2 -Schicht noch nicht eindeutig festgelegt werden.

Über den Zeitpunkt des Bodenreflektorversagens hinaus mit REACT/THERMIX zu rechnen, ist nicht sinnvoll. Festzuhalten ist, daß der Sauerstoffverbrauch im heißen Bodenreflektor die Störfallauswirkungen mildert; würde der Sauerstoff unmittelbar in das aktive Core eindringen, wäre mit wesentlich früherer Partikelfreilegung zu rechnen. Das zeigt einmal der Vergleich zu den Rechenwerten für Lufteintrittsraten von $0,02 \text{ kg s}^{-1}$, bei denen die exotherme C/O_2 -Reaktion im Bodenreflektor nicht ausreicht, die Bodenreflektorkühlung durch den Flächenkühler zu verhindern. Damit wird die C/O_2 -Reaktionsfront bereits frühzeitig mit entsprechender Partikelfreilegung in das aktive Core gedrängt. Ebenso demonstriert das der oxidationsbedingte Temperaturpeak im unteren aktiven Core für den Rechenfall mit verzögert einsetzendem Lufteinbruch (auch hier ist der Bodenreflektor durch das Flächenkühlsystem abgekühlt). In diesem Fall sind erste Brennelementpartikeln sogar bereits ca. 1 h nach Lufteintrittsbeginn freigelegt. Weitere Studien zur Bedeutung des heißen Bodenreflektors finden sich in [38].

Rechnungen zu **Wassereinbruchstörfällen** mit REACT/THERMIX sind für die Reaktorkonzepte PNP-500, HTR-Modul und AVR-II ausgeführt und in [48, 49, 50] dokumentiert worden. In allen Fällen bleiben nukleare Reaktivitätseffekte unberücksichtigt. Hier sei nur kurz auf die wesentlichen Ergebnisse der REACT/THERMIX-Rechnungen zu Wassereinbrüchen hingewiesen. Abb. 7.12 enthält die zeitabhängigen Temperaturen und Reaktionsraten bei einem Wassereinbruch (3800 kg, Reaktor unter Druck) in den PNP-500, der -abgesehen von höheren Coretemperaturen- dem THTR-300 in vieler Hinsicht entspricht. Die Ergebnisse können daher in erster Näherung mit den Resultaten für massive Lufteinbrüche im THTR-300 (Abb. 7.9) verglichen werden.

Wie dieser Vergleich zeigen auch die anderen Rechenfälle insgesamt, daß die eigentlichen Korrosionseffekte beim Wassereinbruch von geringerer Bedeutung als beim Lufteinbruch sind. Ursachen sind der endotherme Charakter der Wassergasreaktion sowie der Umstand, daß diese geringere Raten aufweist als die Graphit/Sauerstoff-Reaktion. Bei Wassereinbrüchen stehen vielmehr Druckaufbau im Primärkreis (auch aufgrund der Volumenvermehrung bei der Wassergasreaktion) sowie die Bildung zündfähiger Gasgemische durch die Wassergasreaktion im Vordergrund der mit den Oxidationsvorgängen verbundenen Auswirkungen. Es sei noch angemerkt, daß die nicht oxidationsbedingten Auswirkungen von Wassereinbrüchen (z.B. Ablösungen von Spaltprodukten, "wash-off") von größerer Bedeutung sein können als die oxidationsbedingten.



Kaminzug beim HTR-Modul : Temperaturprofile 20h nach Kaminzugbeginn

	Lufteintrittsrate [kg · s ⁻¹]	Zeit zwischen Druckentlastung und Kaminzugbeginn [h]
A	0.02	0
B	0.3	0
C	0.6	0
E	0.3	30

Abb.: 7.11: Ergebnisse der REACT/THERMIX-Rechnungen für den HTR-Modul

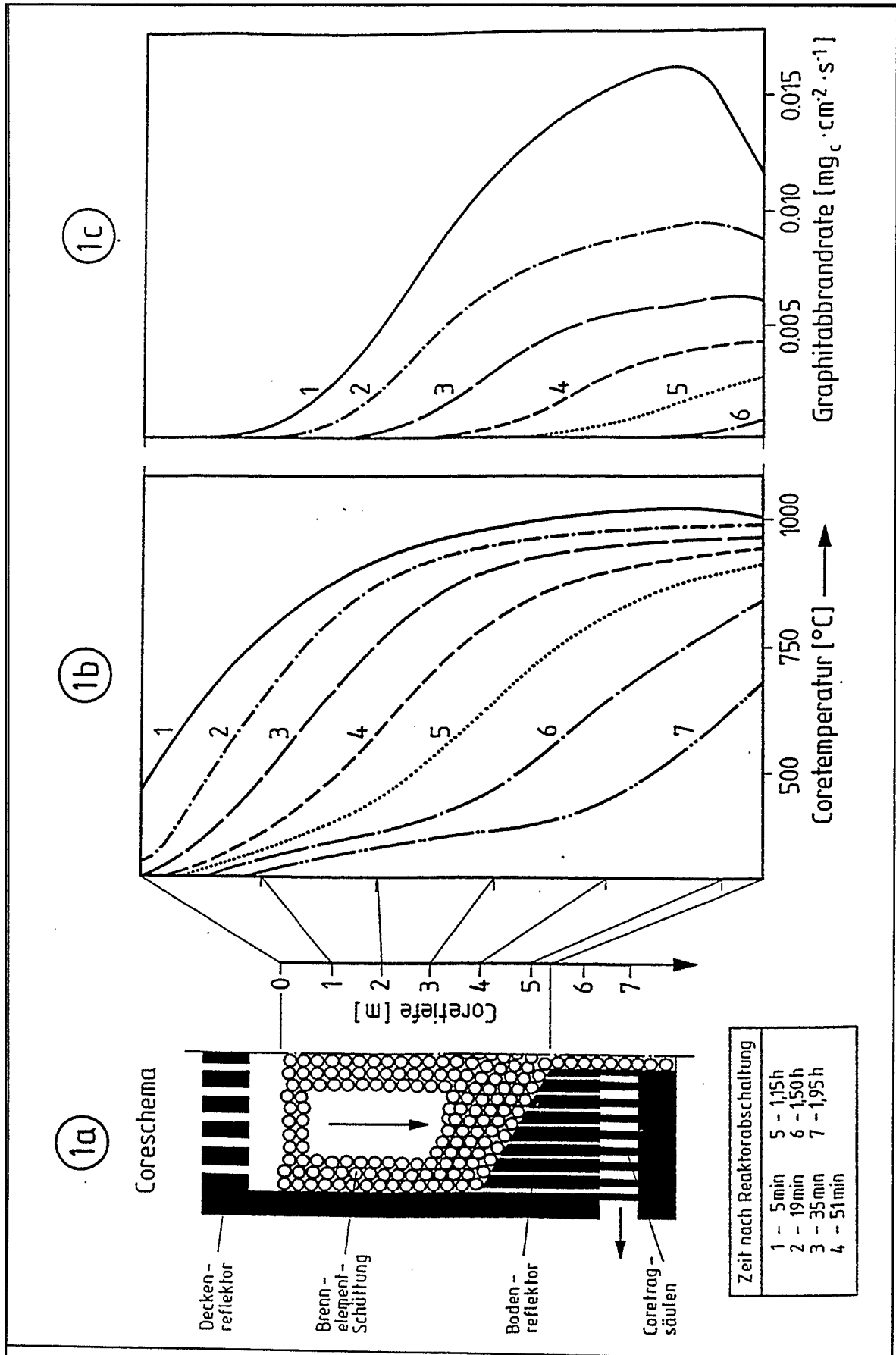


Abb.: 7.12: REACT/THERMIX-Rechnungen für den PNP-500 (Wassereinbruch)

7.4 Störfallrechnungen mit DURETH

Ein Störfallscenario, das zum Einbruch großer Luftmengen mit Kaminwirkung durch den Reaktorkern führen könnte, ist beispielsweise durch ein Leck am Primärkreislaufgebläse gegeben. Hierbei wird unterstellt, daß aufgrund eines Gebläseschadens der Ausbau des kompletten Gebläses erforderlich ist. Hierfür ist vorgesehen, das Gebläse in eine Abschirmflasche zu ziehen und den Primärkreis mit einem Schieber luftdicht abzuschließen, da für den Gebläseausbau die Kernentleerung nicht erforderlich ist. Beim Abtransport stürzt das Gebläse vom Kran, zerschlägt den Schieber und öffnet somit großflächig den Primärkreis. Nach einer schnellen Druckentlastung des Primärkreises ist der Reaktordruckbehälter mit stagnierendem Helium gefüllt, das sich aufgrund der Nachwärmeproduktion aufheizt und aus der Lecköffnung ausströmt. Ein Luftzug durch das Reaktorcore ist jedoch nur möglich, wenn das Primärkühlmittel Helium aus dem Reaktordruckbehälter vollständig entweichen kann. Hierzu reicht der Abriß einer Instrumentierungsleitung im oberen Bereich des Reaktordruckbehälters aus.

Im Rahmen einer konservativen Abschätzung wird eine unmittelbar nach der Druckentlastung einsetzende Luftströmung durch das Reaktorcore unterstellt. Kalte Luft strömt dann wegen der fehlenden Gebläseklappe über den äußeren Ringspalt des Dampferzeugers abwärts zum unteren Eintritt des Dampferzeugerbündels. Der weitere Strömungsweg führt über die Heißgasleitung und den Bodenreflektor in die Kugelschüttung. Die bei der Graphitkorrosion gebildeten Reaktionsgase verlassen den Primärkreis durch Deckenreflektor, die Kaltgasbohrung im Seitenreflektor, die Ringleitung und den Dampferzeuger. Konservativ wird angenommen, daß sich die in den Dampferzeuger einströmende Luft nicht mit dem austretenden Reaktionsgas vermischt und es so zu einem unverminderten Sauerstoffeintrag in das Reaktorcore kommt.

Für die oben postulierten hypothetischen Störfälle **Gebläseabsturz** oder **Bruch des Verbindungsdruckbehälters** beträgt die Lufteinströmrates zu Störfallbeginn unmittelbar nach der Druckentlastung des Primärkreises ca. 0,3 kg/s. Dieser Konvektionsmassenstrom ist in der folgenden Analyse, die mit dem Programm DURETH [27] durchgeführt wurde, zugrundegelegt worden. Etwa fünf Minuten nach der Druckentlastung ist unter den oben aufgeführten Randbedingungen das gesamte Heliuminventar aus dem Primärkreislauf verdrängt. Aufgrund der geringen Coretemperaturen ist zu Beginn des Lufteinbruchs im Reaktionsgas neben Stickstoff nur Kohlendioxid vorhanden.

In Abb. 7.13 sind die axialen Temperaturprofile zu verschiedenen Störfallzeiten dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich die Verbrennungszone im unteren Kernbereich ausbildet, da die Temperaturen im Bodenreflektor zu gering sind, um den Sauerstoff komplett umzusetzen. Durch die Boudouard-Reaktion wird im mittleren Kernbereich ca. 4 % Kohlenmonoxid

gebildet. Im weiteren Verlauf des Lufteinbruchs schließt die Verbrennungszone immer größere Bereiche des Bodenreflektors mit ein. Die hieraus resultierende Temperaturerhöhung im Bodenbereich ist deutlich erkennbar. Der Kohlenmonoxidgehalt im Reaktionsgas steigt von ca. 13 % nach neun Stunden auf über 17 % nach achtzehn Stunden an.

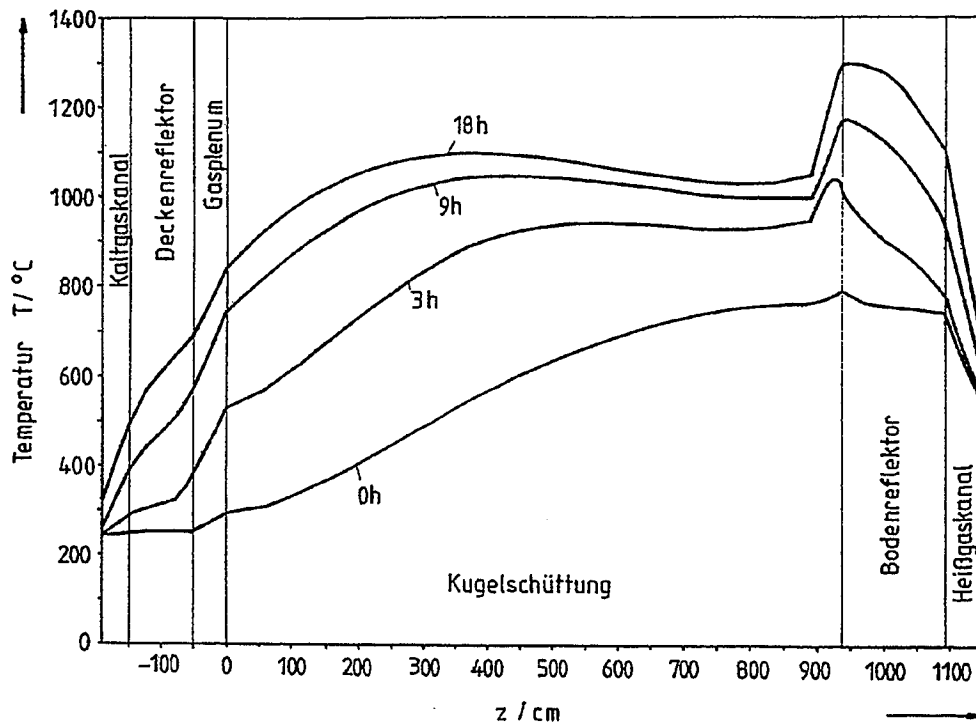


Abb. 7.13.: Axiale Temperaturprofile zu verschiedenen Störfallzeiten

In Abb. 7.14 und 7.15 sind die Sauerstoffpartialdruckprofile am Rand und im Zentrum aufgetragen. Unmittelbar nach der Druckentlastung liegt der Coreintrittspartialdruck in der Mitte, d. h. direkt am Kugelabzugsrohr, bei ca. 80 mbar. Aufgrund der außen niedrigeren Bodenreflektortemperaturen liegt dort der Eintrittspartialdruck bei ca. 130 mbar. Nach neun Stunden Lufteinbruch sind die radialen Effekte nicht mehr so extrem ausgeprägt, so daß im Mittel der Coreintrittspartialdruck noch ca. 30 mbar beträgt.

In Abb. 7.16 und 7.17 sind die Reaktionsratenprofile der Verbrennungsreaktion für den Bodenreflektor und unteren Corebereich am Rand und im Zentrum dargestellt. Auch bei der Reaktionsrate sind die radialen Unterschiede sehr deutlich zu erkennen. Zu Beginn des Störfalls ist sie im Zentrum des Bodenreflektors etwa um den Faktor fünf größer als am Rand. Nach neun Stunden Lufteinbruch nähern sich die beiden Kurven an, so daß der Unterschied zwischen Zentrum und Rand nur noch 50 % ausmacht. Obwohl die Reaktionsraten im Bodenreflektor bedingt durch die höheren Temperaturen im Verlaufe des Lufteinbruchs stark ansteigen, ist die Reaktionsrate am Eintritt in die Kugelschüttung mit etwa 45 mg/cm² annähernd konstant.

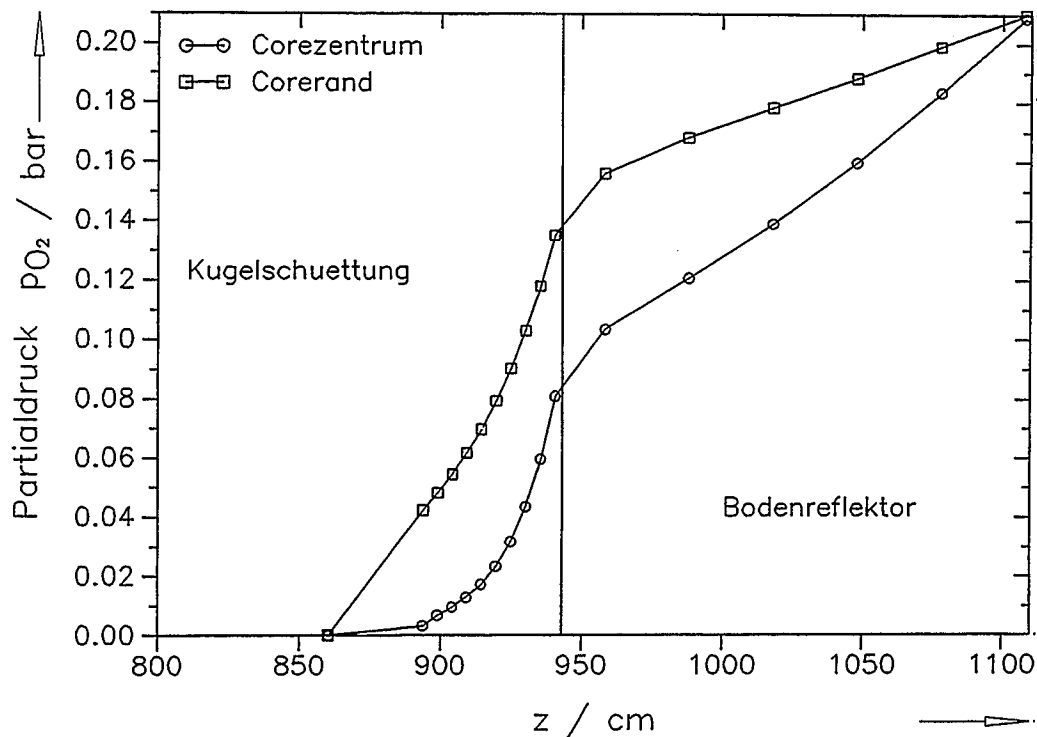


Abb. 7.14: Partialdruckprofil des Sauerstoffs im Bodenreflektor und im unteren Corebereich nach 5 Minuten Luft einbruch bei einem Massenstrom von 0,3 kg/s

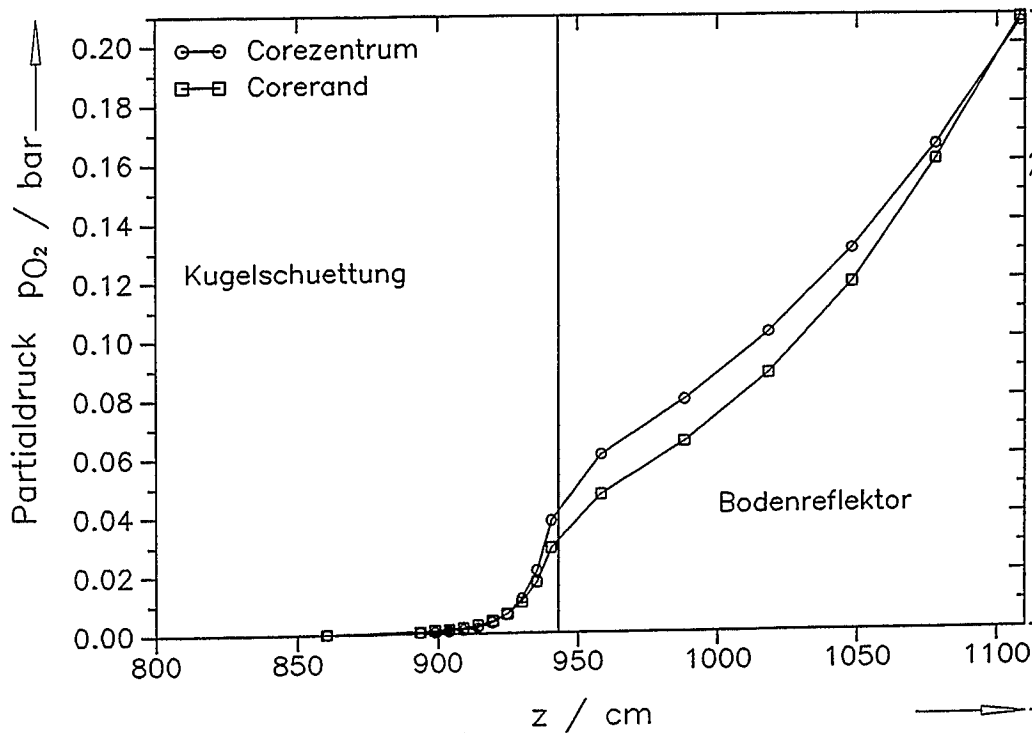


Abb. 7.15: Partialdruckprofil des Sauerstoffs im Bodenreflektor und im unteren Corebereich nach 9 Stunden Luft einbruch bei einem Massenstrom von 0,3 kg/s

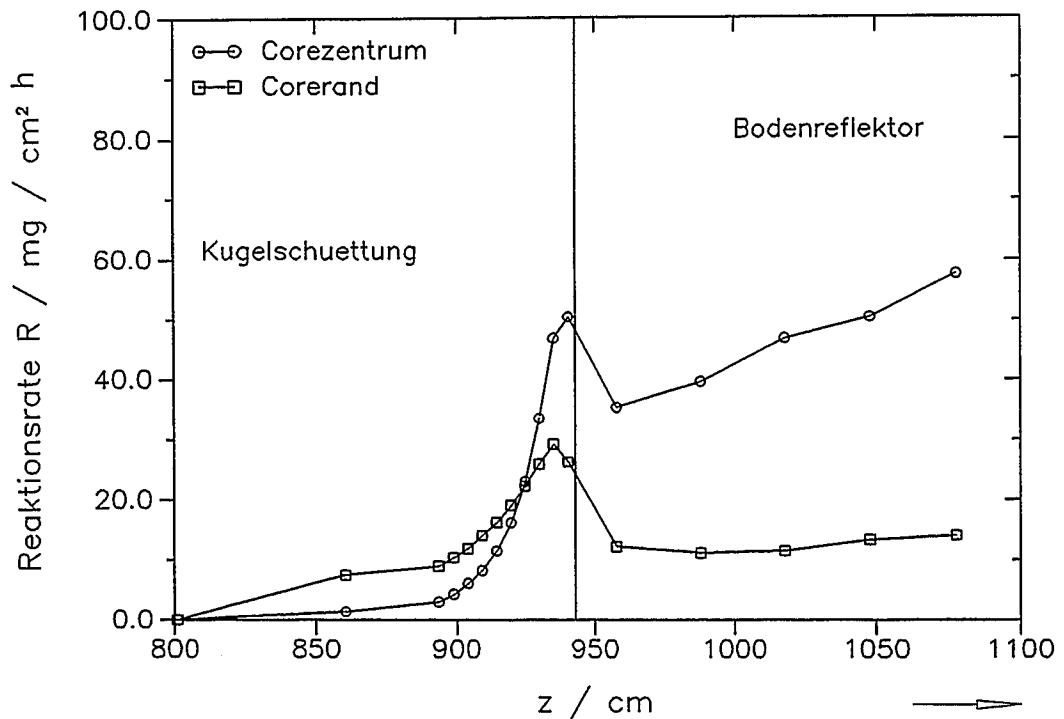


Abb. 7.16: Reaktionsrate der Verbrennungsreaktion im Bodenreflektor und im unteren Corebereich nach 5 Minuten Lufteinbruch bei einem Massenstrom von 0,3 kg/s

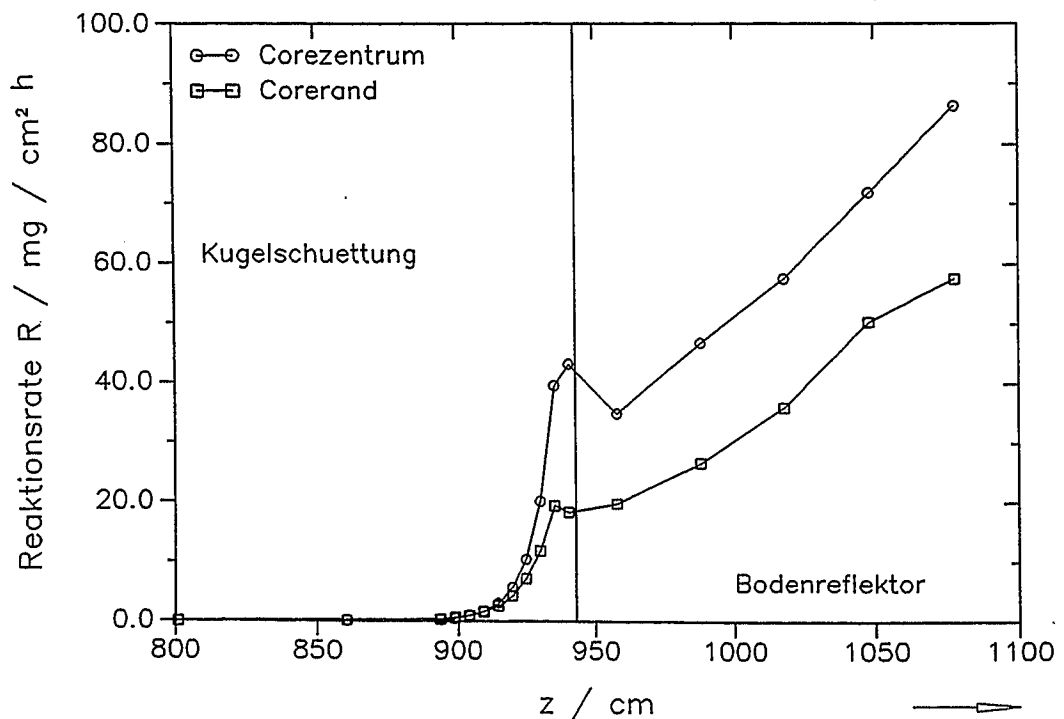


Abb. 7.17: Reaktionsrate der Verbrennungsreaktion im Bodenreflektor und im unteren Corebereich nach 9 Stunden Lufteinbruch bei einem Massenstrom von 0,3 kg/s

Weiterhin ist zu erkennen, daß sich die Reaktionszone bei den niedrigen Temperaturen, die zu Beginn des Lufteinbruchs vorliegen, über etwa 1 m Corehöhe erstreckt. Nach neun Stunden Lufteinbruch läuft der Graphitumsatz durch die Verbrennung fast vollständig im Bereich von etwa 0,5 m Kugelschüttung ab. Bemerkenswert ist hier die Tatsache, daß für die Reaktionsraten keine merkliche Steigerung mehr zu erwarten ist, da die Reaktionsraten bei Temperaturen über 1000 °C im wesentlichen nur noch von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft abhängen, die sich jedoch aufgrund der Randbedingungen nicht ändert.

Abb. 7.18 zeigt die Temperaturverläufe in der Kernachse nach achtzehn Stunden für den unterstellten im Vergleich zum Aufheizstörfall nach einer Druckentlastung. Auch hier ist deutlich die Verbrennungszone im Bodenreflektor und unteren Corebereich zu erkennen. Die Brennelementtemperaturen im oberen Corebereich sind aufgrund der endothermen Boudouard-Reaktion und der konvektiven Kühlung durch das Reaktionsgas deutlich geringer als die Temperaturen beim Aufheizstörfall nach einer Druckentlastung.

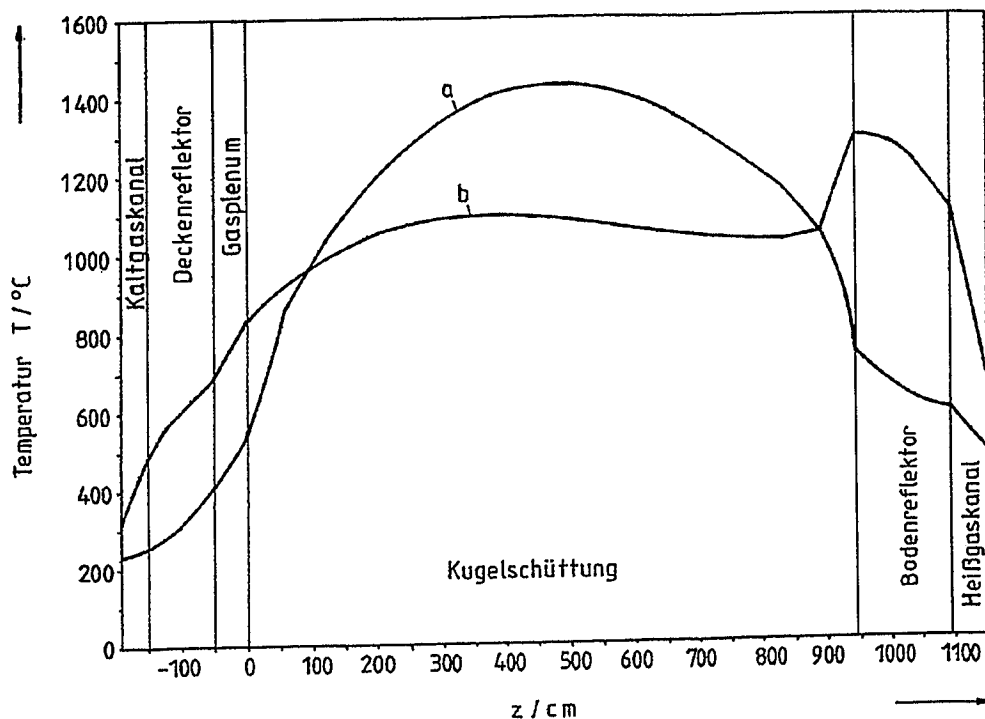


Abb. 7.18: Axiale Temperaturprofile 18 Stunden nach der Druckentlastung
a: Aufheizstörfall ohne Lufteinbruch
b: Aufheizstörfall mit Lufteinbruch

In Abb. 7.19 ist der zeitliche Verlauf des maximalen Brennelementabbrandes dargestellt. Die Grenzlinie in dieser Abbildung zeigt den Zustand, in dem bei einem unterstellten quasi homogenen Korrosionsangriff das erste Brennelement im Mittel um 1 cm im Durchmesser, d.h. um etwa die Hälfte seines Gewichtes abgebrannt ist. Für den hier unterstellten Störfall wird dieser Zustand nach etwa zwölf Stunden erreicht.

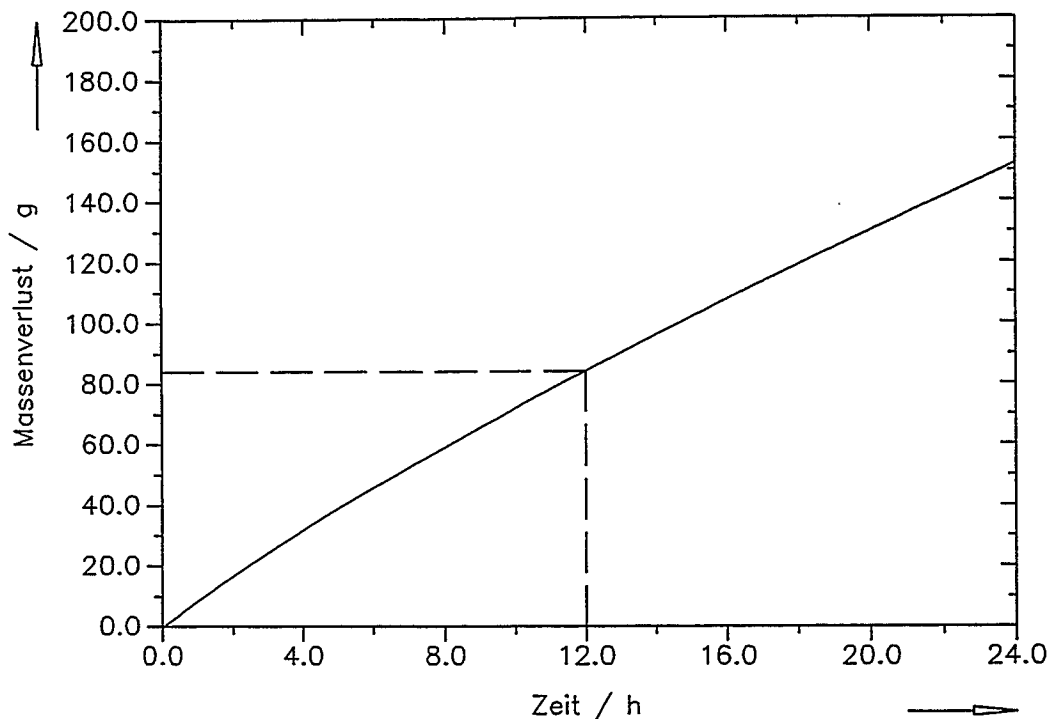


Abb. 7.19: Verlauf des maximalen Brennelementabbrandes während des Lufteinbruchs

Entgegen bisherigen Annahmen eines quasi homogenen Abbrandes kommt es bereits im Bereich der Porendiffusion bei Kugeln, die in einer Schüttung angeordnet sind, zu strömungsbedingten Oberflächenprofilen mit selektiver Korrosion [27], wie dies in Abschn. 5.2. dargestellt wurde.

Für die oben durchgeführte Rechnung zum Lufteinbruch in das Core eines HTR-Modul ist in der Abb. 7.20 der volumetrische Kugelradius als Funktion der Korrosionszeit aufgetragen. Dieser Verlauf gilt für den Fall, daß ein quasi homogener Korrosionsangriff unterstellt wird. Es ist zu erkennen, daß unter dieser doch stark vereinfachenden Voraussetzung nach ca. 12 Stunden die äußere Hüllschicht abgebrannt ist. Hiernach würden erst jetzt die ersten siliziumbeschichteten Brennstoffpartikeln freigelegt.

Als Vergleich hierzu ist der mit einem Shaping Faktor, der in Abschn. 5.2 vorgestellt wurde, von $\delta = 5$ berechnete Verlauf eines minimalen Kugelradius ebenfalls in dem Diagramm dargestellt. Durch die nun zugelassene ungleichförmige Korrosion werden hier bereits nach etwa 2,5 Stunden Teilbereiche der Brennstoffzone korrodiert und somit die ersten TRISO-Partikeln freigelegt. Nach 24 Stunden führt die ungleichförmige Korrosion zu einer Freilegung von ca. $20 \cdot 10^6$ TRISO-Partikeln. Selbst wenn der Defektpartikelanteil nicht überproportional ansteigen sollte, ist der Verbleib der freigelegten TRISO-Partikel im Primärkreislauf zu untersuchen.

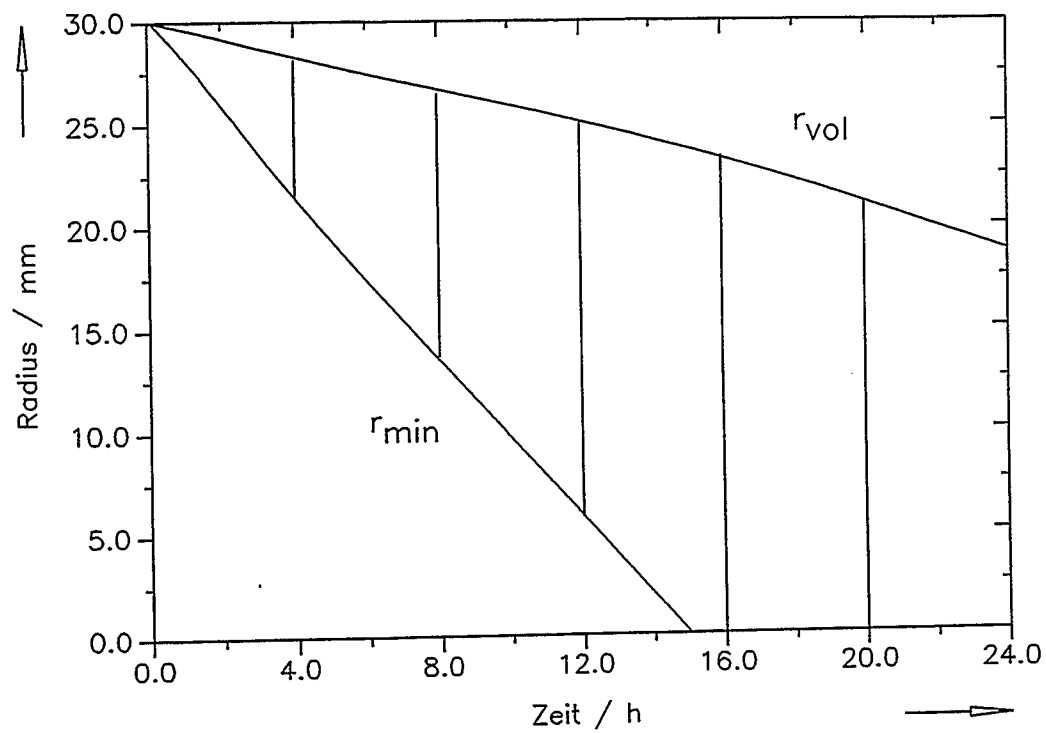


Abb. 7.19: Reduktion des mittleren Kugelradius als Funktion der Korrosionszeit mit dem Bereich eines ungleichförmigen Abbrandes

8. Das Experiment NACOK als Nachweisexperiment zum Lufteinbruchstörfall

(W. Fröhling, H. Barnert, H. Hohn, M. Kugeler)

8.1 Zielsetzung des Experiments

Die Zielsetzung des Experiments NACOK (Naturzug im Core mit Korrosion) besteht darin, einen Lufteinbruch in den Primärkreis in einem Maßstab nachzubilden, der einen realistischen Nachweis des Verlaufs und der begleitenden physikalisch-chemischen Vorgänge des Lufteinbruchs erlaubt. Untersucht werden soll der Luftmassenstrom in Abhängigkeit von den Temperaturen bzw. Temperaturverteilungen in den durchströmten Strukturen, einschließlich des Einflusses der durch exotherme Verbrennungsreaktionen verursachten, lokalen Wärmeproduktion. Weiter soll die örtliche Verteilung der Graphitkorrosion im Bodenreflektor und im Core, sowie die örtliche Verteilung von O_2 , CO und CO_2 bestimmt werden.

Darüber hinaus bietet das Experiment die Möglichkeit, bislang weniger untersuchte Aspekte des Lufteinbruchs zu untersuchen, z.B. die Dauer der Phase des diffusiven Lufteintrags, die dem Einsetzen des Naturzugs vorangeht. Dazu sind bereits umfangreiche Vorarbeiten am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik der RWTH Aachen durchgeführt worden, die z.B. in [51] dokumentiert sind. Ein weiteres grundsätzliches Ziel von NACOK ist natürlich die Validierung der für Störfalluntersuchungen verwendeten Rechenprogramme wie z.B. TINTE.

8.2 Auslegung der Experimente

Abbildung 8.1 zeigt das experimentelle Modell, das für die Untersuchung der geschilderten Phänomene gewählt wurde. Auf einem Tisch wird ein 300 x 300 mm großer Ausschnitt eines HTR-Cores aufgebaut. Dieser kann aus Bodenreflektor, Kugelschüttung (Originalkugelgröße mit $d = 60$ mm), Hohlraum über der Kugelschüttung und Deckenreflektor bestehen. Die Gasführung ist ebenfalls weitgehend den realen Verhältnissen entsprechend gestaltet.

Die Luftzufuhr zur Kugelschüttung erfolgt über den inneren Kanal einer Koaxialleitung. Die abströmende Luft wird durch ein Rückführrohr, das die Kühlgasbohrungen des Seitenreflektors darstellt, zum äußeren Kanal der Koaxialleitung geführt. Die Koaxialleitung mündet in einen an der Außenwand der Halle befindlichen Raum, der nur für diesen Zweck errichtet wird. Die im Experimentierkanal angeordneten Kugelschüttung, Boden- und

Deckenreflektor sowie auch das Rückführungsrohr können von konzentrisch um diese Komponenten angeordneten Heizschüssen auf störfallrelevante Temperaturen und Temperaturverteilungen (Maximaltemperatur der Heizung ist 1200 °C) aufgeheizt werden.

Beim Durchströmen von Bodenreflektor und Kugelschüttung mit Luft laufen in starker Abhängigkeit von der Temperatur aber auch von der Strömungsgeschwindigkeit verschiedene chemische Reaktionen ab, die im wesentlichen zur Bildung von CO und CO₂ führen. Die Konzentrationen dieser Gase sowie die von O₂, N₂ und He können über insgesamt bis zu 26 Gasanalyseleitungen in verschiedenen axialen Positionen ortsabhängig gemessen werden. Außerdem sollen die Geschwindigkeiten des ein- und austretenden Gasstromes mit Hilfe eines thermischen, eventuell auch optischen Meßverfahrens erfaßt werden.

Kugelkanal und Heizschüsse sind aus jeweils 800 mm hohen Schüssen aufgebaut, so daß verschiedene Aufbauhöhen realisiert werden können, maximal kann eine ca. 5,6 m hohe Kugelschüttung aufgebaut werden. Der beschriebene Versuchsstand NACOK ist von einem Stahlgerüst mit drei Arbeitsbühnen umgeben. Die wesentlichen Daten des Experiments sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 8.1: Hauptdaten des Experiments NACOK

Hauptdaten		
Maximale Temperatur im Experimentierkanal	1200	[°C]
Maximale Temperatur im Rückführungsrohr	600	[°C]
Anzahl der Thermoelement-Positionen	70	
Anzahl der Gasanalyse-Positionen	26	
Anzahl der Geschwindigkeitsmeßpositionen	2	
Elektrische Wärmeleistung (gesamt im instationären Betrieb)	max. 147	[kW]
Wärmeleistung (Abgabe an Halle, gesamt)	max. 50	[kW]
Elektrische Anschlußspannung, 3 L N PE 50 HZ	400	[V]
Elektrischer Anschlußstrom 3 Phasen a'	400	[A]
Gesamthöhe	ca. 11 000	[mm]
Grundfläche	ca. 6 x 6	[m] x [m]
Gesamtgewicht ohne Gerüst	ca. 112 000	[N]

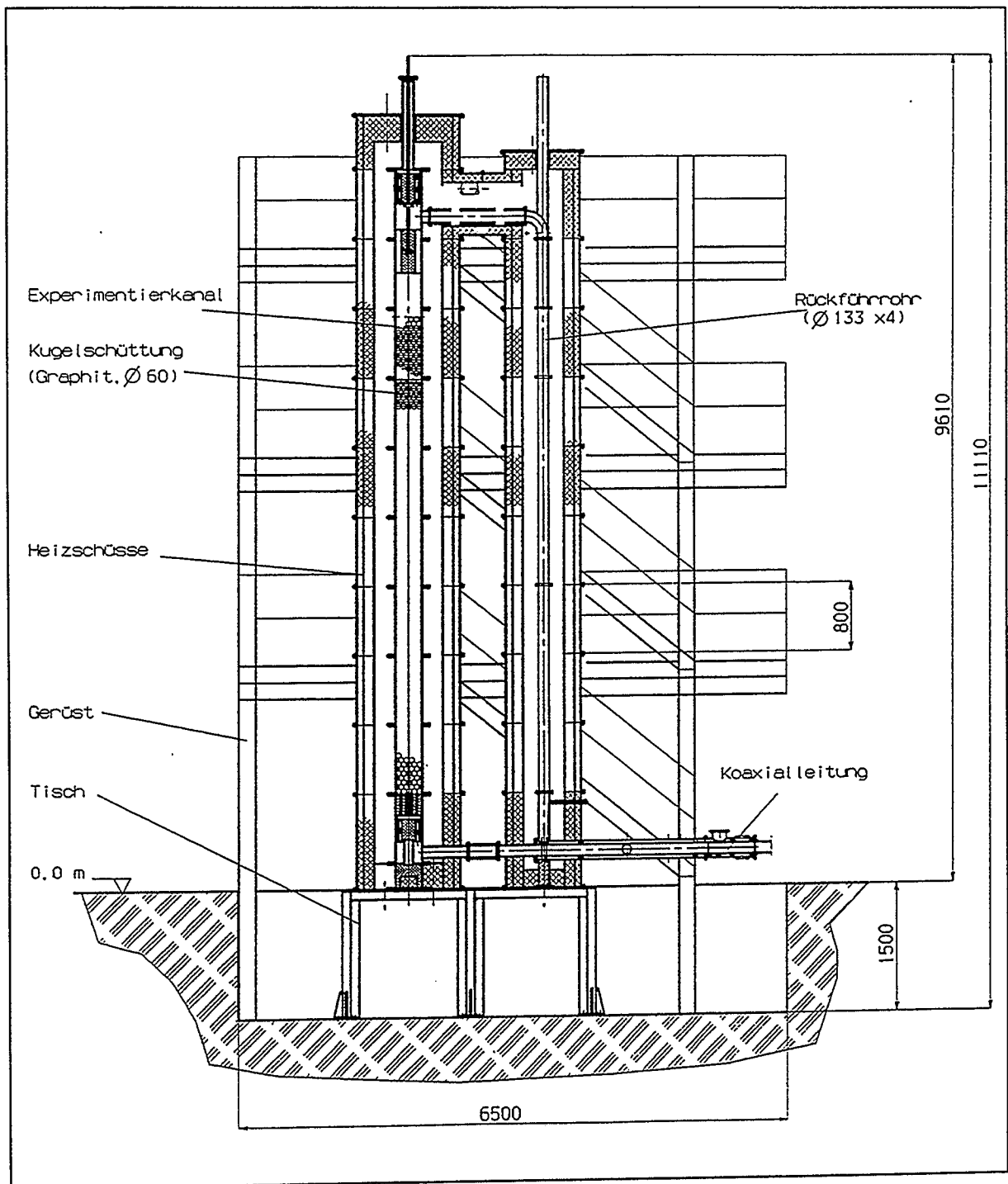


Abb. 8.1: Aufbau des NACOK-Experiments

Die bei NACOK gewählte Form der Gasführung, mit senkrechter Strömung im Experimentierkanal, im oberen Bereich verbunden mit dem Rückführrohr und unten in eine Koaxialleitung münden, entspricht einem Störfall mit zwei Leckstellen auf gleicher geodätischer Höhe. Dies würde z.B. dem vollständigen Bruch der Heißgaskoaxialleitung eines HTR-Modul der Firma Siemens/KWU bzw. auch des japanischen HTTR entsprechen. Für eine Simulation eines HTTR-Störfalls müßten natürlich die Kugeln im Experimentierkanal durch

Graphitblöcke mit Bohrungen im japanischen Brennelementdesign ersetzt werden. Es ist natürlich auch möglich, einen Störfall mit zwei auf unterschiedlichen Höhen liegenden Leckstellen zu untersuchen, in dem beispielsweise das Rückführrohr stillgelegt wird und oberhalb des Experimentierkanals eine Öffnung für die Gasabfuhr vorgesehen wird.

8.3 Experimentelles Programm

Vor Aufnahme der Experimente werden die wesentlichen Komponenten sowie die Meßtechnik zunächst in einem separaten Aufbau erprobt. Daran schließt sich das eigentliche experimentelle Programm an, das in zwei Phasen unterteilt werden soll.

In einer ersten Phase werden für Bodenreflektor und Kugelschüttung inerte Materialien verwendet, d.h. Korrosion wird zunächst nicht betrachtet. Untersucht wird dabei zunächst der zeitliche Beginn des Luftnaturkonvektionsstroms nach dem Öffnen des Ein- und Abströmkanals, sowie der Betrag des Luftstroms in Abhängigkeit der Störfallparameter

- Temperaturverteilung im Kugelschacht für $T \leq 1200 \text{ °C}$
- Temperaturverteilung im Rückführrohr mit $T \leq 600 \text{ °C}$
- Höhe der Kugelschüttung im Bereich $h = 0,8 \text{ m}$ bis $5,60 \text{ m}$

In der zweiten Phase wird für den Bodenreflektor und für die Kugelschüttung Graphit verwendet, d.h. der Einfluß der Korrosion wird zusätzlich mit in die Betrachtung einbezogen. Untersucht wird wiederum der zeitliche Beginn des Naturkonvektionsstroms sowie auch dessen Betrag in Abhängigkeit von den oben aufgeführten Parametern, wobei die Ergebnisse und versuchstechnischen Erfahrungen der ersten Phase als Grundlage dienen sollen.

Für die geplanten Experimente wurden Vorausrechnungen über den zu erwartenden Verlauf wichtiger Größen wie dem Massenstrom und der ortsabhängigen Verteilung der Gaszusammensetzung durchgeführt. So zeigt Abb. 8.2 beispielhaft das Ergebnis einer Simulation zur Abhängigkeit des Luftmassenstroms von der Temperatur in der Kugelsäule des Experimentierkanals, wobei die Temperatur des Rückführkanals als Parameter dient. Die Kombination 600 °C für den horizontalen und 400 °C für den vertikalen Teil des Rückführrohrs steht für eine störfallrelevante Situation, während 20 °C im Rückführrohr praktisch einem Auströmen im oberen Bereich des Versuchsstands entspricht. Man erkennt deutlich den Anstieg des Massenstroms mit steigender Temperaturdifferenz zwischen Core (Experimentierkanal) und Reflektor (Rückführkanal). Das Absinken des Massenstroms mit zunehmender Coretemperatur erklärt sich aus dem mit der Temperatur nahezu linearen Anstieg der Druckverluste, bei lediglich degressiv ansteigenden Auftriebskräften.

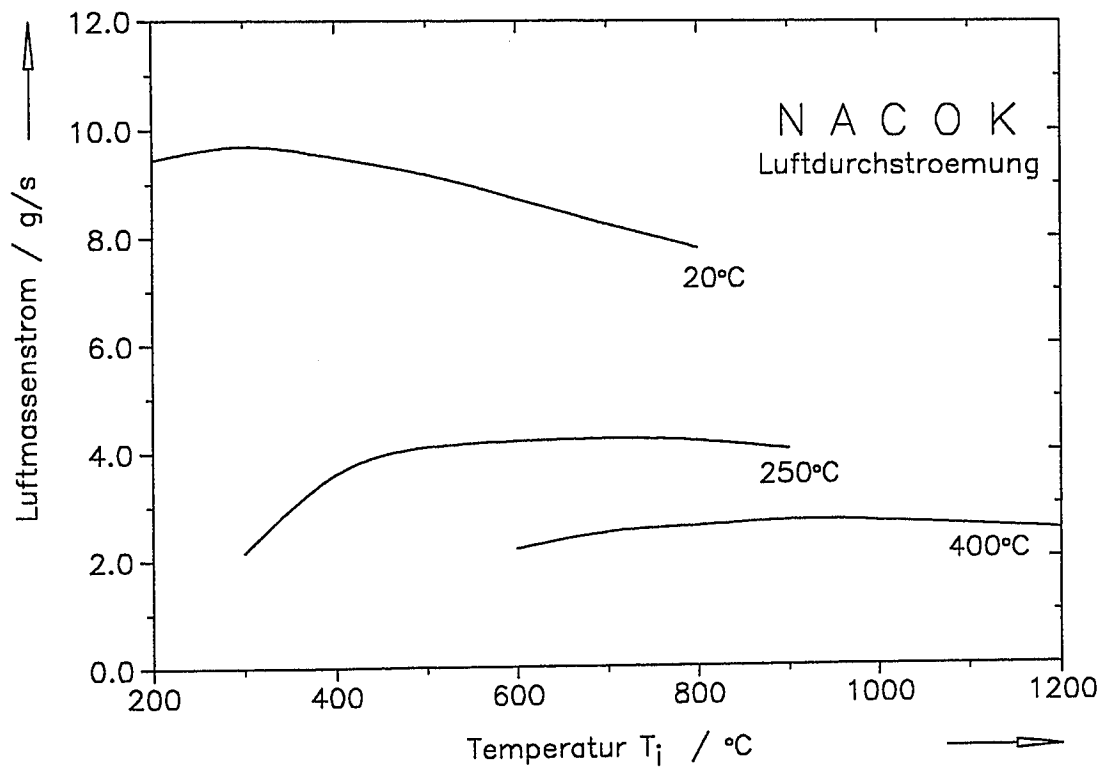


Abb. 8.2: Naturkonvektionsmassenstrom in Abhängigkeit der Temperaturen im Experimentier- und im Rückführkanal für Luft mit einer Eintrittstemperatur von 20 °C ohne Berücksichtigung von chemischen Reaktionen

9. Keramische Beschichtung graphitischer Brennelement- und Reflektorstrukturen

(Z. Alkan, P. Mein, B. Schröder, R. Schulten)

9.1 Einleitung

Kugelförmige Brennelemente für Hochtemperaturreaktoren haben einen sehr hohen Entwicklungsstand erreicht. Ihre positiven Eigenschaften sind durch umfangreiche Versuche und durch den Einsatz im AVR-Versuchsreaktor sowie im THTR-Kernkraftwerk belegt. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Elemente allen betrieblichen Belastungen (Temperaturen, Wärmeflüsse, Neutronendosen, Gradienten, Kühlgasverunreinigungen, mechanische Belastungen) standhalten. Besonders hervorzuheben ist der äußerst saubere Primärkühlkreislauf von Hochtemperaturreaktoren, eine Tatsache, die auf die extrem guten Rückhalteeigenschaften der Brennelemente, insbesondere der coated particles, zurückzuführen ist.

Trotz der o.g. hervorragenden Ergebnisse gibt es einige Gesichtspunkte, die dafür sprechen, das Brennelement noch weiter zu verbessern. Grundsätzlich wird jede technische Anlage oder Komponente immer weiter optimiert und verbessert, insbesondere dann, wenn es sich um sicherheitsrelevante Bauteile handelt. Zu den HTR-spezifischen Störfällen, die fester Bestandteil von Sicherheitsanalysen sind, gehört das Eindringen von Fremdmedien wie Wasserdampf oder Luft in den Primärkreis. In Auslegungsstörfällen führt die Korrosion der Brennelemente **nicht** zu einem sicherheitstechnisch bedenklichen Zustand.

Außerdem sind die Wasser- und Lufterbrüche bis weit in den hypothetischen Bereich hinein analysiert worden und haben auch hier das "gutmütige" Verhalten des HTR bestätigt. Allerdings sind bei hypothetischen Störfällen grundsätzlich Abläufe denkbar, bei denen Teile der graphitischen Matrix der Brennelemente zerstört werden und gegebenenfalls Spaltprodukte freigesetzt werden können. Die heute vorgesehenen Lösungen, die die Ereignisse verhindern sollen, erfordern eine Fülle von sicherheitstechnischen Maßnahmen. Wichtig für eine zukünftige Kerntechnik wird es sein, daß leicht einsehbare und einfache Sicherheitsprinzipien eingesetzt werden. Ein derart einfaches Sicherheitsprinzip besteht offensichtlich darin, Brennelemente zu verwenden, die durch Fremdmedien nicht korrodiert werden können. Dies kann durch eine geeignete Beschichtung erreicht werden.

Hauptziel einer derartigen Beschichtung ist es, die Korrosionsfestigkeit beschichteter Kugeln im Bereich von ca. 450 °C bis 1600 °C zu gewährleisten. Um eine breite Grundlage für die Herstellung von zukünftigen HTR-Brennelementen zu erhalten, werden verschiedene Graphitsorten für die zu beschichtenden Kugeln verwendet. Bei Verwendung von solchen

beschichteten Brennelementen ist zu erwarten, daß die Kontamination der Kühlkreisläufe von HTR-Anlagen noch weiter gesenkt werden kann. Diese Tatsache wird für Anwendungen des HTR in Gasturbinen oder für Kombiprozesse besonders wichtig sein. Hier zeichnet sich im Verbund mit anderen Erleichterungen beim Reaktorbetrieb auch eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von HTR-Anlagen ab. Auch für die langfristig bedeutsame Verwendung von Hochtemperaturreaktoren als nukleare Wärmequellen sind praktisch kontaminationsfreie Primärkreisläufe und gegen Kühlgasverunreinigungen unempfindliche Brennelemente wesentliche Voraussetzungen. Darüber hinaus stellt die keramische Beschichtung eine zusätzliche Barriere gegen den korrosiven Angriff von Wasser in einem Endlager und somit einen weiteren Vorteil gegenüber bisherigen Konzepten für die Endlagerung dar.

9.2 Herstellung von SiC-Schichten auf graphitischen Probekörpern

Keramische Schutzschichten auf graphitischen Materialien wurden von den Industriefirmen Hoechst-CeramTec und Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, vom Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik der RWTH Aachen und im Forschungszentrum Jülich von der Arbeitsgruppe Prof. Schulten hergestellt. Im folgenden werden die jeweils verwendeten Beschichtungsmethoden dargestellt.

9.2.1 Verfahren der Fa. Hoechst-CeramTec

Beschichtungen im größeren Umfang wurden von der Firma Hoechst-CeramTec durchgeführt. Diese Firma verwendet als Werkstoff für die Beschichtungen siliciuminfiltriertes Siliciumcarbid (SiSiC). Dieser Werkstoff zeichnet sich durch hohe thermische Stabilität, Korrosionsbeständigkeit, große Wärmeleitfähigkeit und geringe Thermoschockempfindlichkeit aus. Der Werkstoff kann für vollkeramische Bauteile porenfrei und gasdicht hergestellt werden und wird deshalb u.a. als Konstruktionsmaterial für Wärmeaustauscherbauteile, durch die unter hohem Druck und hohen Temperaturen korrosive Gase geführt werden können, eingesetzt. Die Graphitkörper werden zunächst mit einer Schlickermasse benetzt. Für die Herstellung der Schlickermasse werden SiC-Pulver als Feststoffanteil und geringe Kohlenstoffmengen miteinander vermischt. Das in Pulverform zugegebene SiC wird auch primäres SiC (α -SiC) genannt. Die mit Hilfe dieser Suspension benetzten Kugeln werden dann zunächst getrocknet. Während einer Temperaturbehandlung im Siliciofen wird der Schlickermasse gasförmiges Si zugeführt (Abb. 9.1). Silicium dringt dabei in das Grünteil ein und wandelt sich mit dem vorhandenen Kohlenstoff in sogenanntes sekundäres SiC (β -SiC) um, welches auf die primären α -SiC-Körner aufwächst und diese untereinander verbindet. Es resultiert ein teilweise zusammenhängendes SiC-Gerüst mit einer Matrix aus überschüssigem Si. Die im Gefüge verbleibenden Poren werden vom metallischen Si gefüllt,

wodurch ein zwei-komponentiger Werkstoff bestehend aus etwa 90 % SiC und etwa 10 % metallischem Si entsteht.

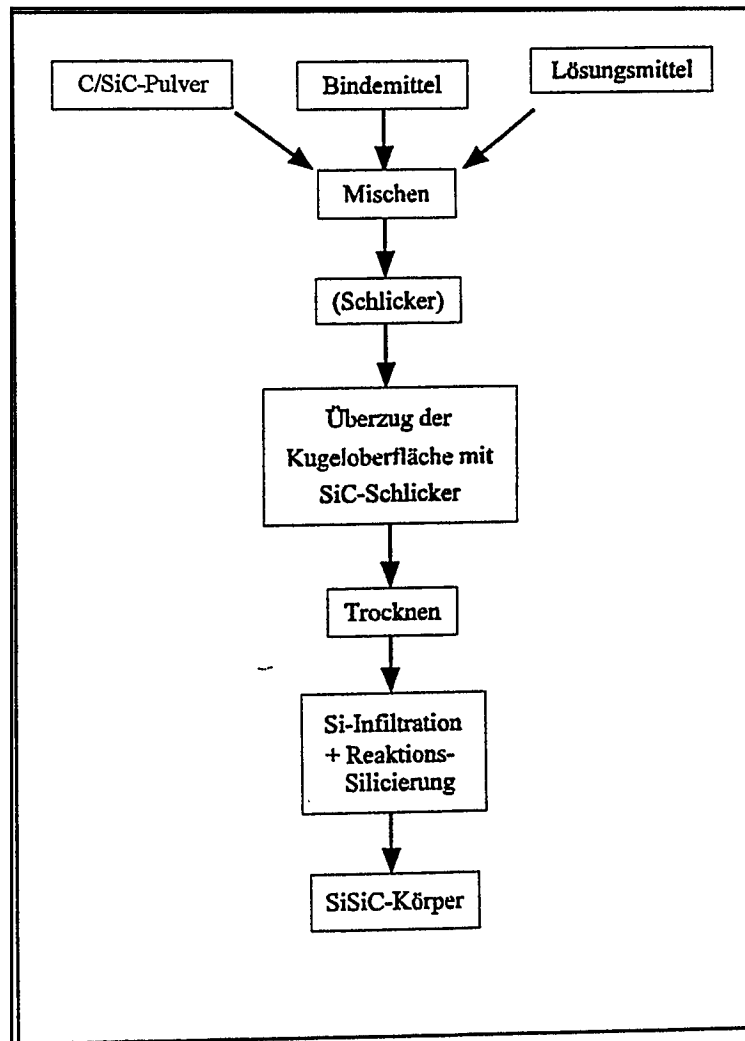


Abb. 9.1: Verfahrensablauf zur Beschichtung graphitischer Grundkörper mit SiSiC

9.2.2 Verfahren der Fa. Schunk-Kohlenstofftechnik GmbH

Bei der Firma Schunk wurden anfänglich Kugeln der Graphitqualität A3-3, später jedoch vorwiegend Kugeln der Graphitsorte Fu-9512 beschichtet. Es handelt sich hierbei um eine von der Fa. Schunk entwickelte und im Ausdehnungsverhalten dem Siliciumcarbid angepaßte Graphitqualität. Es wurden die im folgenden genannten Verfahren für die Beschichtungen der Kugeln angewendet:

- An-/Vorsilicieren der Kugeln in einer Siliciumdampfathmosphäre bei Temperaturen unterhalb 1600°C,

- Silicieren der Kugeln in Si-Schmelze bei Ofentemperaturen im Bereich 1420 °C bis 1500°C,
- CVD-Beschichtung mit einer Heißwandapparatur bei Substrattemperaturen oberhalb von 1200°C.

Auch Kombinationen der oben genannten Beschichtungsverfahren wurden getestet. Die Schichtstärken betrugen bei den ansilicierten Schichten ca. 10 - 20 µm, bei den CVD-Schichten 50 - 100 µm. Bei einer Kombination der beiden erstgenannten Verfahren konnten Schichtdicken bis zu 200 µm realisiert werden.

9.2.3 Arbeiten zu Beschichtungen am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik an der RWTH Aachen

Am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik wurden unterschiedliche Graphitqualitäten mit unterschiedlichen Geometrien beschichtet. Da verschiedene Varianten zur Aufbringung einer Korrosionsschutzschicht für die HTR-Brennelemente denkbar sind (z.B. Schalenmodell), wurden hierbei sowohl Nukleargraphitsorten (BE-Graphit) als auch Elektrographitsorten (Reflektographit) untersucht. Folgende Graphitsorten wurden für Beschichtungsversuche verwendet:

Elektrographit:	Ringsdorff EK98 und EK96, mit würfel-, zylinder- sowie rohrförmigen Geometrien,
Nukleargraphit:	A3-3 Kugeln mit 60 mm Durchmesser, Lorraine-Kugeln mit 60 mm Durchmesser, Japanischer Graphit IG 110 mit zylinderförmiger Geometrie,
Mischgraphit:	K30, bestehend aus Elektrographit und Naturgraphit, Kugeln mit 30 mm Durchmesser.

Beschreibung des Beschichtungsverfahrens

Die entwickelten Verfahren zur Erzeugung eines wirksamen Hochtemperaturkorrosionsschutzes von graphitischen Bauteilen lassen sich grob in zwei voneinander verschiedene Verfahren unterscheiden. Dies ist zum einen die direkte Umwandlung der C-Substratoberfläche zu β -SiC über ein Direktsilicierverfahren, und zum anderen die Aufbringung einer dünnen SiC-Schlickerschicht auf das C-Substrat und die anschließende Silicierung der Schlickerschicht sowie der zugänglichen oberflächennahen Substratbereiche. Auch über eine Kombination der genannten Verfahren konnten Schichten mit guten Eigenschaften erzeugt werden (Abb. 9.2). Die Basis für die erfolgreiche Silicierung von C-Substraten und SiC-

Schlickerschichten bildet ein modifiziertes Packsiliciumverfahren, im folgenden auch Pastenverfahren genannt.

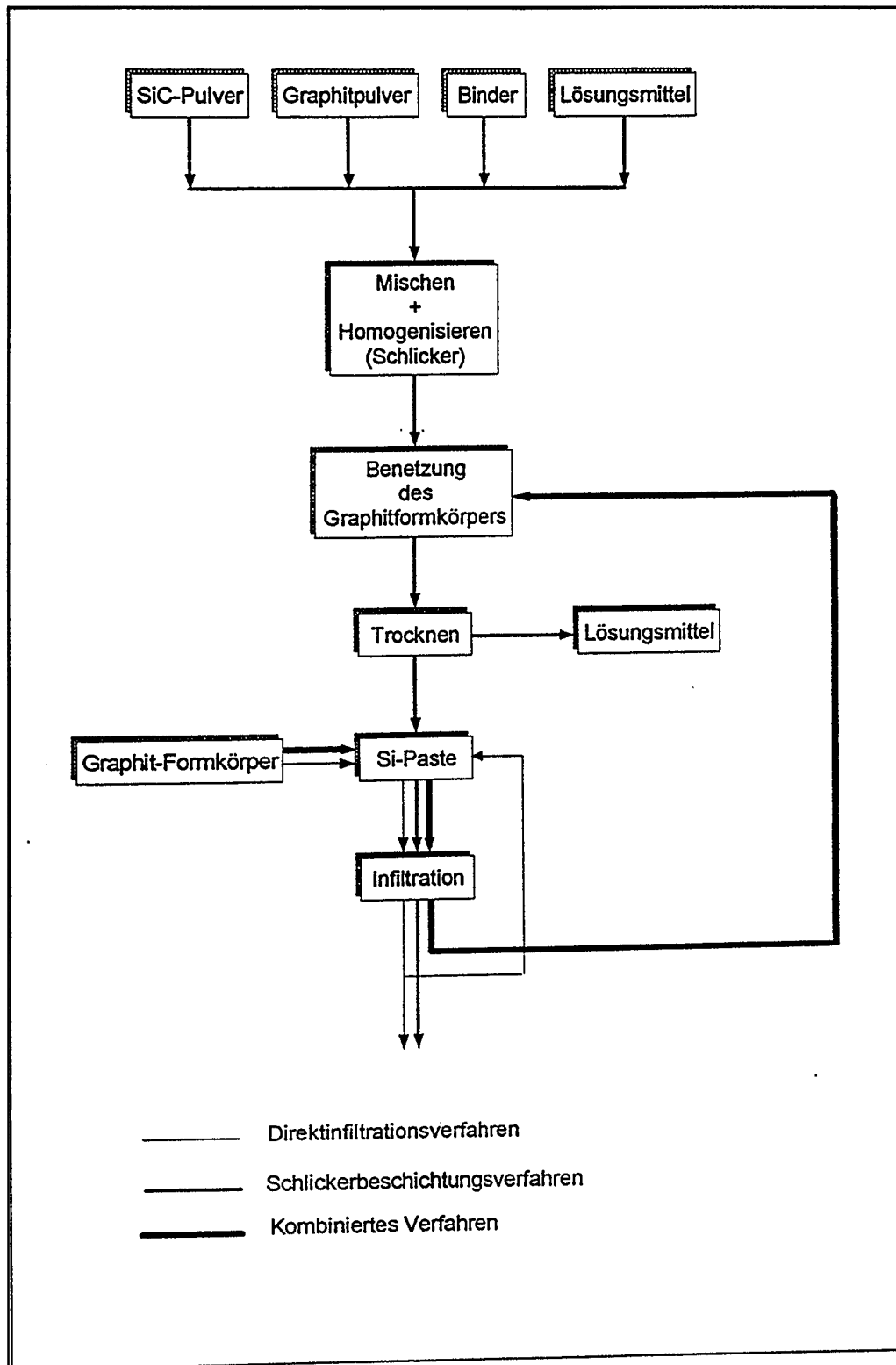


Abb. 9.2: Verfahrensschema des Beschichtungsverfahrens vom Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik

Das Pastenverfahren

Der Grundgedanke bei der Entwicklung des Pastenverfahrens bestand darin, möglichst einfach eine definierte Siliciummenge homogen verteilt an die zu beschichtende C-Oberfläche heranzuführen und dieses Silicium im Laufe einer definierten Temperaturbehandlung mit einem entsprechenden Teil des Kohlenstoffes zu β -SiC umzuwandeln.

Die Si-Spenderpaste setzt sich aus feinstgemahlenem, hochreinem Si, einem organischem Binder und Wasser zusammen. Die einzelnen Bestandteile variieren in ihren Gewichtsanteilen je nach Substrat und Verfahrensvariante. Wesentliche Einflußgrößen auf die Zusammensetzung der Paste sind Substratporosität und die Temperaturbehandlungsparameter Endtemperatur, Haltezeiten, Aufheiz- und Abkühlgradienten. Nach der Homogenisierung der einzelnen Bestandteile liegt eine plastisch verformbare Masse vor, die sich problemlos oberflächlich auch auf komplizierter geformte Substrate auftragen läßt.

Das Pastenverfahren bildet die Basis der Direktsilicierung, des Schlickerbeschichtungsverfahrens sowie einer möglichen Kombination beider Verfahren.

Das Direktinfiltrationsverfahren

Bei diesem Verfahren wird der mit Si zu infiltrierende Formkörper mit der Si-Paste umhüllt und anschließend einer Temperaturbehandlung bei Unterdruck unterzogen (Abb. 9.3). Die dazu erforderlichen Temperaturen bewegen sich im Bereich zwischen dem Schmelzpunkt von Si und ca. 1650°C . Aufgrund des hervorragenden Benetzungsverhalten von Si-Schmelze und Graphit kann von einer vollständigen Si-Benetzung der Substratoberfläche ausgegangen werden. Eine gleichzeitige Penetration des oberflächennahen, offenen Porenvolumens erfolgt aufgrund der vorhandenen Kapillarkräfte.

Im Kontaktbereich zwischen Schmelze und Graphit entsteht β -SiC. Die mit der Umwandlung von $\text{Si} + \text{C}$ zu SiC verbundene Volumenzunahme führt nach kurzer Zeit zu einem Zuwachsen der oberflächennahen Porenkanäle mit SiC, das tiefere Eindringen der Si-Schmelze in tiefere Substratbereiche wird verhindert, die Schichtbildung kommt zum Erliegen. Die im Vergleich zur direkten Schmelzkontaktreaktion sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit von Si in SiC führt zu keinem weiteren meßbaren SiC-Schichtzuwachs. Die Eindringtiefe der Si-Schmelze hängt entscheidend von der vorhandenen offenen Porosität ab.

Die mit diesem Verfahren erzeugten Schichtdicken betragen je nach Ausgangsporenvolumen zwischen $50\mu\text{m}$ und $200\mu\text{m}$. Dieses Verfahren hat seine Eignung insbesondere für Graphitqualitäten mit 15 bis 25 Vol.-% offener Porosität bewiesen. Infiltrationstiefen von einigen Millimetern konnten problemlos erzielt werden, Pastenreste lassen sich problemlos entfernen, so daß die Oberfläche frei von Si-Resten verbleibt.

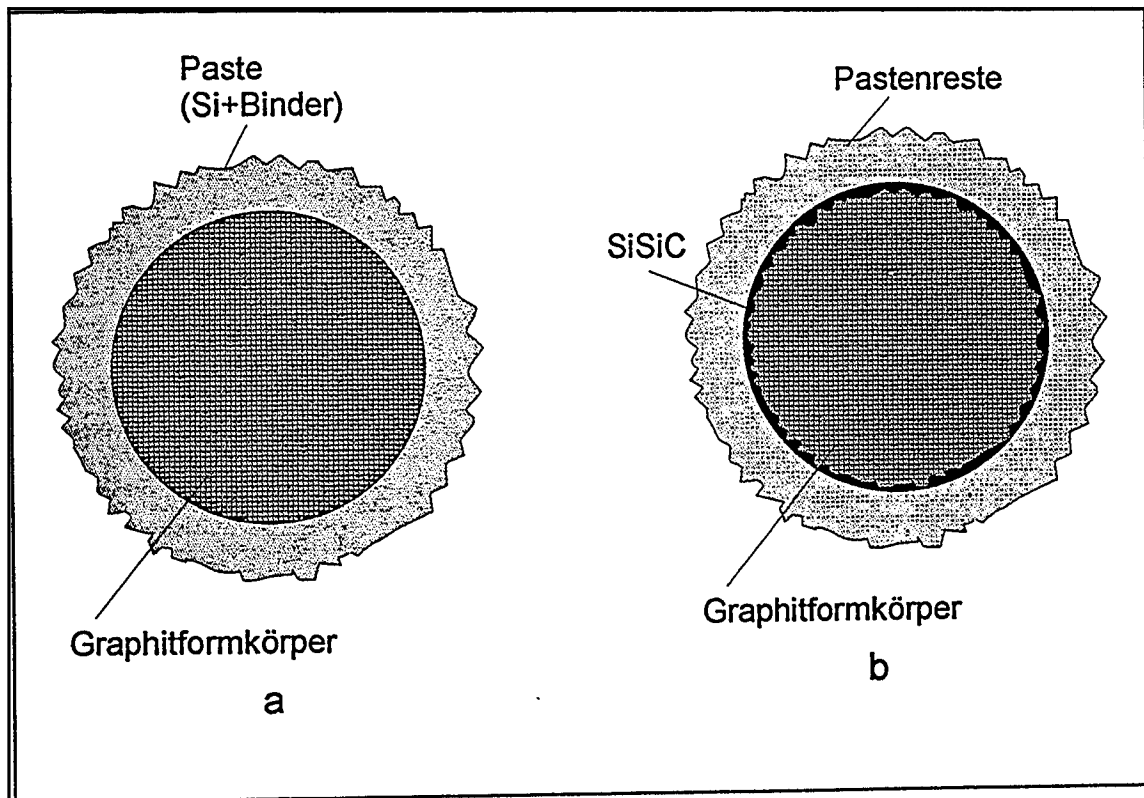


Abb. 9.3: Pastenverfahren zur Direktinfiltration von Graphit

- a) vor der Temperaturbehandlung
- b) nach der Temperaturbehandlung

Das Schlickerbeschichtungsverfahren

Die Beschichtung des C-Substrates erfolgt bei dieser Variante über die Aufbringung einer SiC-Schlickersuspension und deren anschließende Si-Infiltration (Abb. 9.2). In der ersten Stufe wird der zu beschichtende Körper mit einer Suspension bestehend aus α -SiC-Pulver unterschiedlicher Kornfraktionen, feinstem Kohlenstoff, einem organischen Binder und Lösungsmittel benetzt. Die Schlickerzusammensetzung für Beschichtungszwecke ist so zu wählen, daß die Suspension unmittelbar nach dem Benetzen trocknet und eine grifffeste Schicht gleichmäßig am Substrat festhaftet. Je nach Viskosität und Trockenbedingungen lassen sich gleichmäßige Grünschichtdicken von 150 bis 500 μm erzielen. Nach der vollständigen Trocknung der Schlickerschicht wird diese und der oberflächennahe Teil des Substrates mit Hilfe des Pastenverfahrens Si-infiltriert. Die erforderliche Temperaturbehandlung ist dazu so ausgelegt worden, daß auch der erforderliche Pyrolyseschritt während der einmaligen Temperaturbehandlung erfolgt.

Im Zuge der Infiltration wird die Substratoberfläche und das zugängliche Porenvolumen zu β -SiC umgewandelt, gleichzeitig reagiert die Si-Schmelze mit dem freien Kohlenstoff der Schlickerschicht zu β -SiC. Zur Vermeidung von Pastenresten auf der Schlickerschicht wird

eine durchlässige, hoch poröse dünne Vliesschicht zwischen Paste und benetztes Substrat gebracht. Diese Vliesschicht zerfällt während der Temperaturbehandlung zu Kohlenstoff und kann zuletzt als pulverförmiger SiC-Belag vom beschichteten Endsubstrat entfernt werden. Die Paste ist im Anschluß an die Temperaturbehandlung rückstandslos entfernbar. Das primäre Siliciumcarbid und das gebildete β -SiC wachsen zu einem SiC-Gerüst zusammen, das fest mit der Graphitoberfläche des Substrates verwurzelt entsteht (Abb. 9.4).

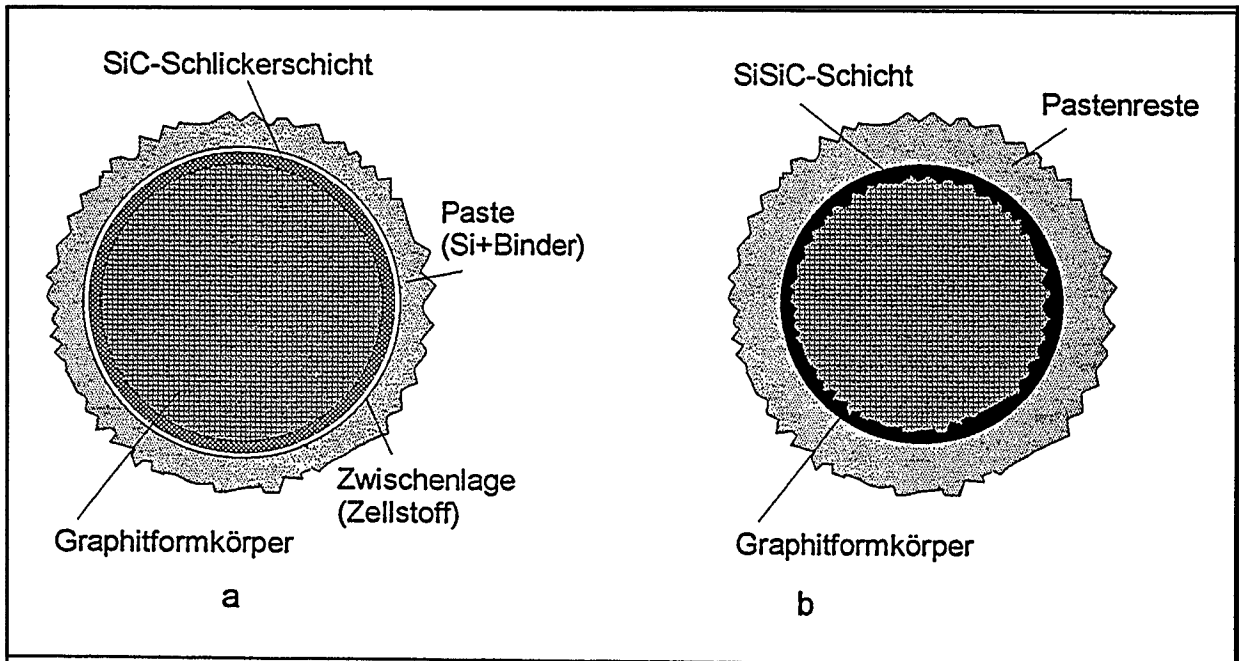


Abb. 9.4: Pastenverfahren zur Infiltration der Schlickerbeschichtung des Graphits
 a) vor der Temperaturbehandlung
 b) nach der Temperaturbehandlung

Schlickerbeschichtung von ansilicierten C-Substraten

Eine Kombination der bisher beschriebenen Verfahren ist grundsätzlich möglich und liefert ebenfalls gut haftende Beschichtungen (Abb. 9.2). Die optimierte Temperaturbehandlung des Schlickerinfusionsverfahrens liefert jedoch identische Beschichtungsergebnisse, lediglich die Infiltrationstiefe des Silicium in das Substrat ist geringer.

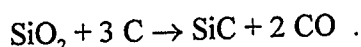
9.2.4 Arbeiten zu Beschichtungen durch die Arbeitsgruppe Prof. Schulten im Forschungszentrum Jülich

Im Laufe der Entwicklungsarbeiten hat sich gezeigt, daß bei der Beschichtung von A3-Graphit Schwierigkeiten auftreten. Sie zeigen sich dadurch, daß bei der Behandlung der Graphitoberflächen durch flüssiges Silizium Ausbeulungen entstehen, deren Ursachen noch nicht vollständig geklärt sind. Während beim Elektrographit glatte Oberflächen durch die Behand-

lung durch flüssiges Silizium entstehen, bilden sich bei derselben Behandlung von A3-Graphitoberflächen undefinierbare und nicht akzeptable Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche.

Der eigentliche Unterschied zwischen dem Elektrographit und dem A3-Graphit besteht vor allen Dingen darin, daß der A3-Graphit wegen der unvollkommenen Graphitisierung eine größere Menge von sehr feinen Poren und Reste des Binderkokses enthält. Dieser Binderkoks, vor allen Dingen die kleinen Partikeln des Binderkokses, haben offenbar eine sehr hohe Reaktivität mit dem flüssigen Si und führen wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit zu einem unregelmäßigen Verhalten des Si vor allem bei dem Erstarrungsprozeß. Die Beschichtung des A3-Graphits muß deshalb zunächst mit einer Verfestigung und Veränderung der Materialien an der Oberfläche beginnen. Dieses geschieht dadurch, daß die innere Struktur des Graphits an der Oberfläche des A3-Graphits zunächst einmal mit einem geeigneten Verfahren teilweise in SiC übergeführt wird.

Als geeignetes Mittel für diesen Ausgangsprozeß erweist sich das Dynasil von den Chemiewerken Hüls. Mit dieser Flüssigkeit wird der A3-Graphit zunächst einmal imprägniert. Das Dynasil hat eine hohe Benetzbarkeit im Falle des A3-Graphits, der benetzte A3-Graphit wird dann in Dampf wärmebehandelt in einem Temperaturbereich von 150 bis 200 °C. Bei diesem Prozeß zerfällt das Dynasil in SiO₂, die anderen Bestandteile entweichen in die Gasphase. Es bilden sich im Inneren des A3-Graphits SiO₂-Körner, die sehr fein verteilt sind und eine Größe im Nano-Bereich haben. Sie haften in den Poren und in den Mikroporen. Diese Anordnung wird nun im Vakuum bei etwa 1200 °C behandelt. Dabei reagiert das SiO₂ mit dem Kohlenstoff des A3-Graphits zu SiC nach der Formel:



Die innere Oberfläche des Graphits wird mit SiC belegt. Die A3-Graphitoberfläche wird dadurch fest. Es kann dann wie üblich beschlickert werden. Als Schlicker verwendet man ein Pulver aus SiC, Kohlenstoff und Binder. Dieses wird mit Wasser versehen und in den richtigen Flüssigkeitszustand überführt. Nach Trocknung des Schlickers wird mit flüssigem Si mit Hilfe des Pastenverfahrens der Kohlenstoff des getrockneten Schlickers mit Si zur Reaktion gebracht. Es entsteht eine Schicht von reaktionsgebundenen SiC mit einem Gehalt von ca. 10 % Si.

Zur Verbesserung der so gewonnenen Schutzschicht wird die fertige Kugel noch einmal mit Dynasil benetzt und durch Aushärtung bei ca. 150 - 200 °C in einer Dampfatmosfera eine weitere Schicht von SiO₂ aufgebracht. Durch einmalige Imprägnierung und Benetzung erhält man so eine Schicht mit einer Dicke von ca. 10 µm. Durch Erhitzen erhält man schließlich eine amorphe SiO₂-Schicht, deren Dicke durch wiederholtes Imprägnieren über 10 µm hinaus vergrößert werden kann.

In der Zukunft sollte nochmals untersucht werden, ob die gewünschte Schutzwirkung auch durch eine einfache Behandlung mit Dynasil möglich ist. In diesem Fall würde der erste Schritt für die SiC-Bildung innerhalb der Poren durchgeführt und anschließend dann ohne die Anwendung eines Schlickers mehrere Schichten von SiO_2 durch die Zersetzung von Dynasil aufgebracht. Ein solcher Prozeß liegt nahe, da bei entsprechenden Parallelversuchen festgestellt wurde, daß z.B. auf Elektrographit mit Hilfe von SiO_2 -Pulver und in der Anwesenheit von Wasserdampf amorphe Schichten von SiO_2 aufgebracht werden können.

9.3 Ergebnisse der Korrosionstests an SiC-beschichteten Graphit-Probekörpern

Zahlreiche Korrosionsversuche an beschichteten Strukturen wurden bisher am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik an der RWTH Aachen sowie am ISR des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Als Standardtest für Korrosionsuntersuchungen an beschichteten Graphitkugeln wurden Untersuchungen bei 750 °C bzw. 800 °C während einer Heizdauer von 24 h bei Luftdurchzug durchgeführt. Im folgenden werden die Korrosionsergebnisse der mit verschiedenen Verfahren hergestellten beschichteten Graphitmaterialien vorgestellt.

9.3.1 Beschichtete Graphitkugeln der Fa. Hoechst-CeramTec

Erste Korrosionsversuche in Luft ($v \approx 20 \text{ mm/s}$) an beschichteten A3-3-Kugeln nach dem Schlickerverfahren zeigen, daß bei Temperaturen von 1400 °C und über viele Stunden (bis 55 Stunden) sowie bei höheren Temperaturen von 1500 °C, 1550 °C bis 1600 °C über einige Stunden (0,5 Stunden bis 5 Stunden) die Kugeln völlig intakt blieben und der Massenverlust im Zehntelgramm-Bereich lag.

Auch Thermoschockversuche (Aufheizung auf Temperaturen bis 1500 °C und anschließende Abkühlung in Wasser bei 20 °C) überstanden diese beschichteten Kugeln unbeschädigt. Es wurden keine Abplatzungen oder Makrorisse an der Oberfläche der beschichteten Bauteile festgestellt.

Im Temperaturbereich zwischen 750 °C und 1000 °C bei Luftdurchzug über 24 Stunden zeigten die so hergestellten Proben keinen ausreichenden Korrosionsschutz. Für weitere Korrosionsversuche bei 750 °C wurden die beschichteten Kugeln jeweils erst durch eine Wärmebehandlung bei $T = 1500 \text{ °C}$ über eine Stunde in Luftatmosphäre vorbehandelt. Die so wärmebehandelten Kugeln wurden dann bei $T = 750 \text{ °C}$ und 24 Stunden bei eingestelltem Luftdurchzug getestet, danach wurden lediglich an den Auflagestellen geringe Beschädigungen festgestellt. Der Verbund Beschichtung/Graphit sowie die eigentliche SiC-Beschichtung

schichtung waren nach diesen Korrosionsversuchen intakt. Die gravimetrisch ermittelten Korrosionsraten betragen maximal 3 mg/cm²h.

9.3.2 Beschichtete Graphitkugeln der Fa. Schunk-Kohlenstoff GmbH

Die Fa. Schunk stellte erfolgreich SiC-Beschichtungen auf Graphitkugeln nach dem CVD-Verfahren her. Der dabei verwendete Graphit ist in seinem Ausdehnungsverhalten dem Beschichtungswerkstoff Siliciumcarbid angepaßt. Zahlreiche Korrosionsversuche an derartig beschichteten Graphitkugeln bei Luftdurchzug über 50 h, 150 h und 200 h zeigten bei 750 °C Korrosionsraten von ca. 0,01 mg/cm²h (Tab.9.1). Entwicklungsziel ist eine Korrosionsrate von $R < 0,1$ mg/cm²h für 200 Stunden.

Tab. 9.1: Korrosionsraten von Graphitkugeln (nach dem CVD-Verfahren beschichtet)

Korrosionsversuche bei 750 °C Luftdurchzug, 237 h Gesamtzeit			
Graphit: FU 9512		Durchmesser: 6 cm	Oberfläche: 113 cm ²
Phase Nr.	Glühzeit h	Abbrand mg	Korrosionsrate mg / cm ² h
1	50	57,6	0,010
2	96	93,6	0,009
3	91	141,1	0,014
237		292,3	0,011

Erste Fallversuche an einzelnen von der Fa. Schunk beschichteten Kugeln zeigten, daß aus einer Fallhöhe von 2 m bei mehrmaligem Fallen (bis 12 Mal) keine Beschädigung (Risse oder Abplatzungen) auftraten. Auch bei den anschließenden Korrosionsversuchen blieb die Korrosionsbeständigkeit dieser Kugeln erhalten.

Um den Reibwert von SiC-beschichteten Kugeln zu reduzieren, wurden von Schunk erste Kugeln mit einer dünnen (20 µm) pyrolytischen C-Schicht beschichtet. Ob eine derartige zusätzliche pyrolytisch abgeschiedene C-Schicht erforderlich ist, kann erst durch Versuche, bei denen das Fließverhalten von SiC-beschichteten Kugeln getestet wird, entschieden werden.

Im Rahmen der Zusammenarbeit KFA/JAERI wurden auch Proben aus dem japanischen Nukleargraphit IG 110 von JAERI beschichtet. Bei den Korrosionsversuchen zeigte sich, daß die beschichteten IG 110-Proben eine gute Korrosionsbeständigkeit zeigten. Es wurden

deshalb und weil der IG 110 auch für HTR-Bedingungen verwendet wird, aus diesem Material Kugeln hergestellt. Diese Kugeln wurden dann von der Fa. Schunk beschichtet und vom ISR in zahlreichen Korrosionsversuchen getestet. Tab. 9.2 zeigt die ausgezeichneten Versuchsergebnisse.

Tab. 9.2: Korrosionsraten von IG 110-Kugeln (nach dem CVD-Verfahren beschichtet)

Korrosionsversuche bei 750 °C Luftdurchzug, 72 h Gesamtzeit			
Graphit: IG 110		Durchmesser: 4,5 cm	Oberfläche: 63,62 cm ²
Phase Nr.	Glühzeit h	Abbrand mg	Korrosionsrate mg / cm ² h
1	24	5,0	0,0030
2	48	4,6	0,0015
	72	9,6	0,0020

9.3.3 Korrosionsergebnisse der am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik beschichteten Probekörper

Mittels der beschriebenen Verfahren konnten am Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik erfolgreich SiSiC-Beschichtungen auf Graphitsubstraten unterschiedlicher Qualitäten und Geometrien hergestellt werden. Mit großem Erfolg konnten Korrosionsschutzschichten auf den Graphitqualitäten EK 98 und EK 96, den K30-Kugeln sowie auf Proben des japanischen Nukleargraphits IG 110 aufgebracht werden. Die hierbei hergestellten Schichtdicken liegen je nach Verfahren zwischen 80 µm und 500 µm. Besonders von Bedeutung ist die Tatsache, daß diese Beschichtungen im vollen Umfang reproduzierbar sind.

Erste Beschichtungsversuche an den 60 mm Kugeln des Herstellers Lorraine lassen auch hier eine zufriedenstellende Beschichtbarkeit erwarten. Kugeln der Graphitqualität A3-3 konnten sowohl über das Schlickerverfahren als auch über ein Direktsilicierverfahren beschichtet werden. Die hierbei nicht vorhandene Reproduzierbarkeit läßt jedoch keine eindeutige Aussage über die Qualität der Beschichtungen zu (Abb. 9.5 und Abb. 9.6). Die Gründe hierfür sehen die Autoren in dem ungünstigen Verhältnis von Substratgröße und nutzbarem Ofenvolumen. Daraus resultierende Probleme lassen sich trivial herleiten. Eine finale Aussage über die Beschichtbarkeit von A3-3-Kugeln kann demnach bei der derzeitigen apparativen Ausstattung nicht erfolgen.

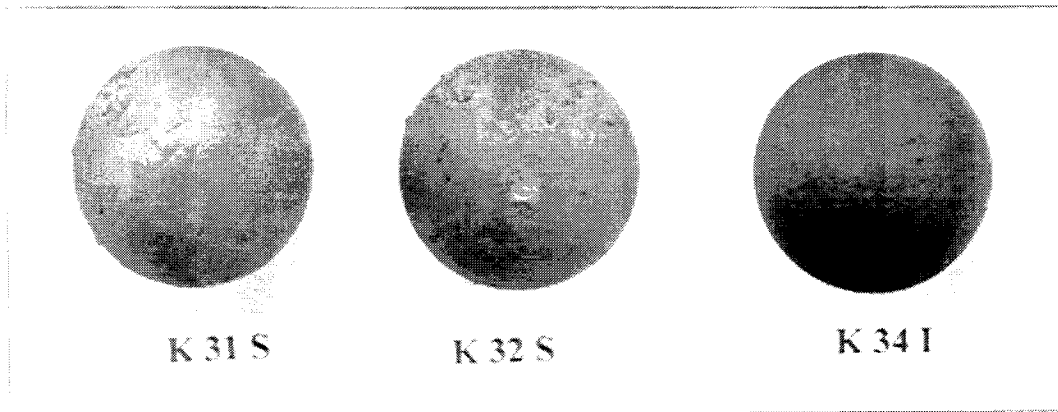


Abb. 9.5: A3-3-Graphitkugeln vor dem Korrosionstest
 a) K31S und K32S mit Schlicker beschichtet
 b) K34I direktinfiltriert

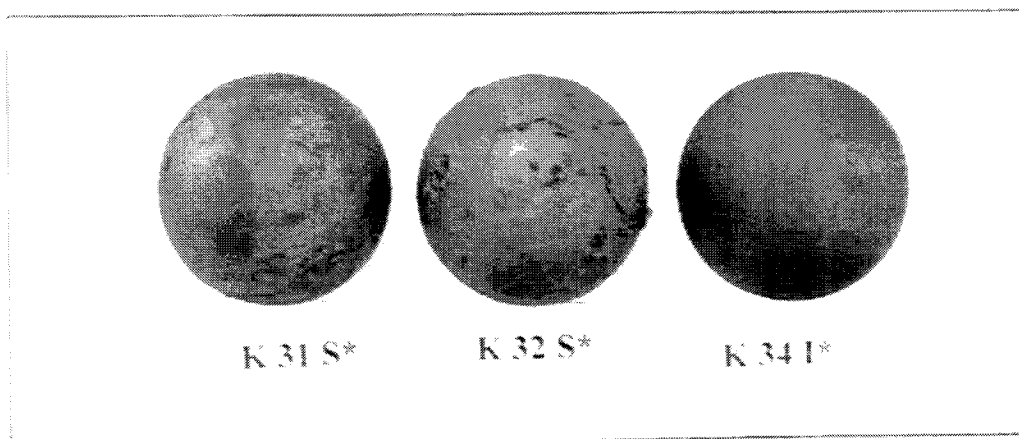


Abb. 9.6: A3-3-Graphitkugeln nach dem Korrosionstest in Luft
 a) K31S* und K32S* mit Schlicker beschichtet
 b) K34I* direktinfiltriert

Die beschichteten Graphitqualitäten EK 98 und EK 96, K30-Kugeln und IG 110 (Abb. 9.7) wurden in zahlreichen Korrosionsversuchen bis zu 96 h bei Luftdurchzug und Temperaturen zwischen 600 °C und 1400 °C getestet. Eine Vielzahl von Untersuchungen wurde über 24 h bei $T = 800\text{ °C}$ durchgeführt, die Proben wurden vorab nicht wärmebehandelt. Alle untersuchten schlickerbeschichteten Proben zeigten keinen meßbaren Gewichtsverlust durch Luftkorrosion, sodaß nach Abb. 9.8 von einem hervorragenden Schutz gesprochen werden kann. In Abb. 9.9 ist das Gefügebild einer schlickerbeschichteten IG 110 Probe dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß mittels Schlickerbeschichtungsverfahren eine Verwurzelung zwischen Schicht und Substrat gewährleistet werden kann. Die direktsilicierten K30-Kugeln (Abb. 9.10) zeigten Korrosionsraten, die etwa um den Faktor 20 kleiner waren als von unbeschichteten Kugeln. An einigen schlickerbeschichteten K30-Kugeln wurden bereits

Thermoschockversuche mit anschließenden Korrosionsversuchen durchgeführt. Die Kugeln zeigten auch nach mehrfachem Abschrecken von $T = 1400\text{ °C}$ in Wasser keine makroskopisch sichtbaren Beschädigungen. Mikroskopisch war das zu erwartende Mikrorißgefüge erkennbar, das jedoch keine Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit zur Folge hatte.

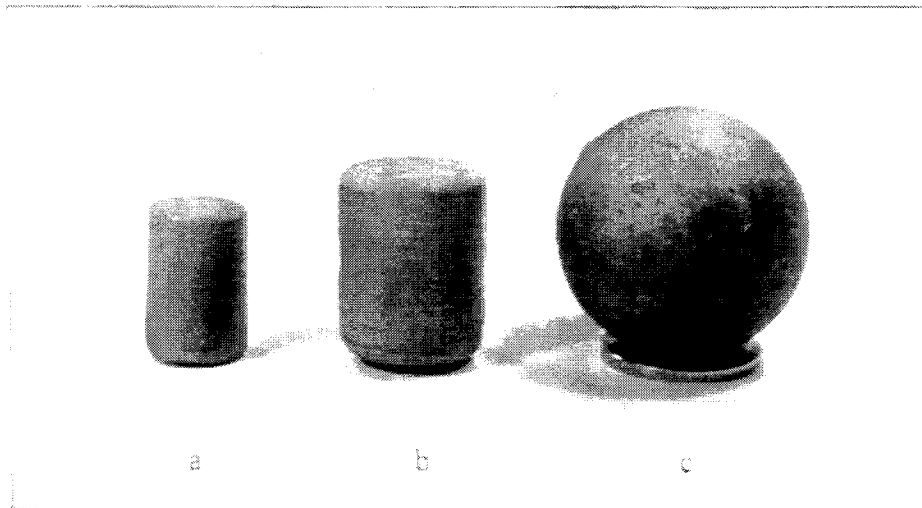


Abb. 9.7: Schlickerbeschichtete Proben

- a) IG 110
- b) EK 98
- c) K 30

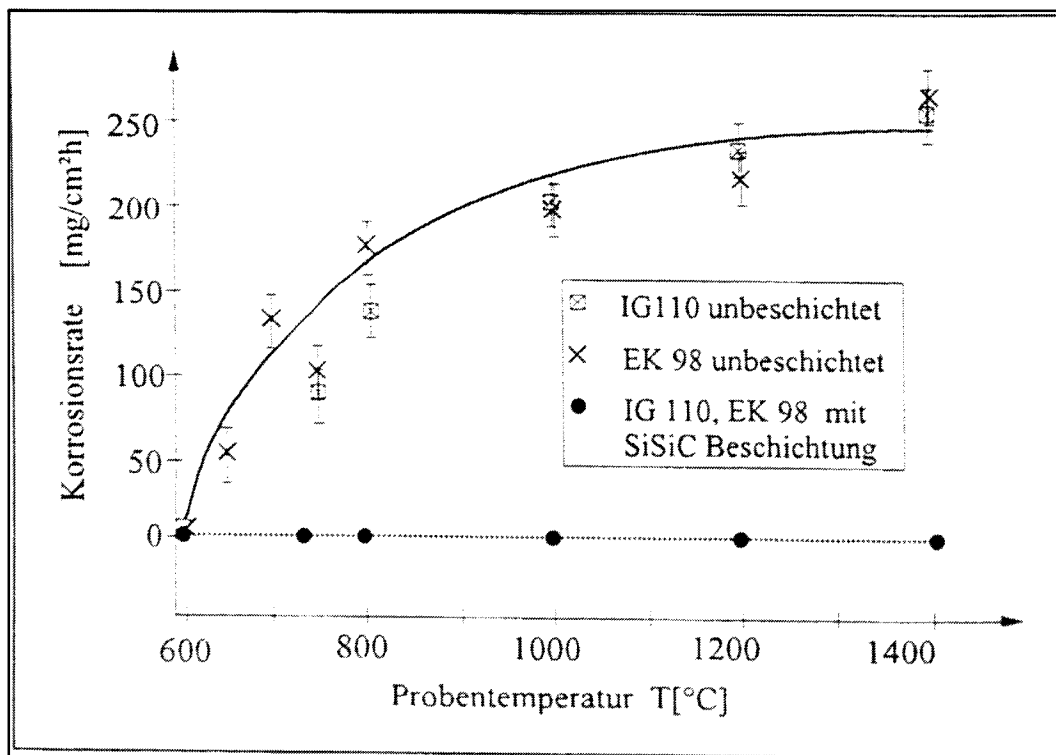


Abb. 9.8: Korrosionsraten der beschichteten und unbeschichteten Graphitqualitäten in Luft

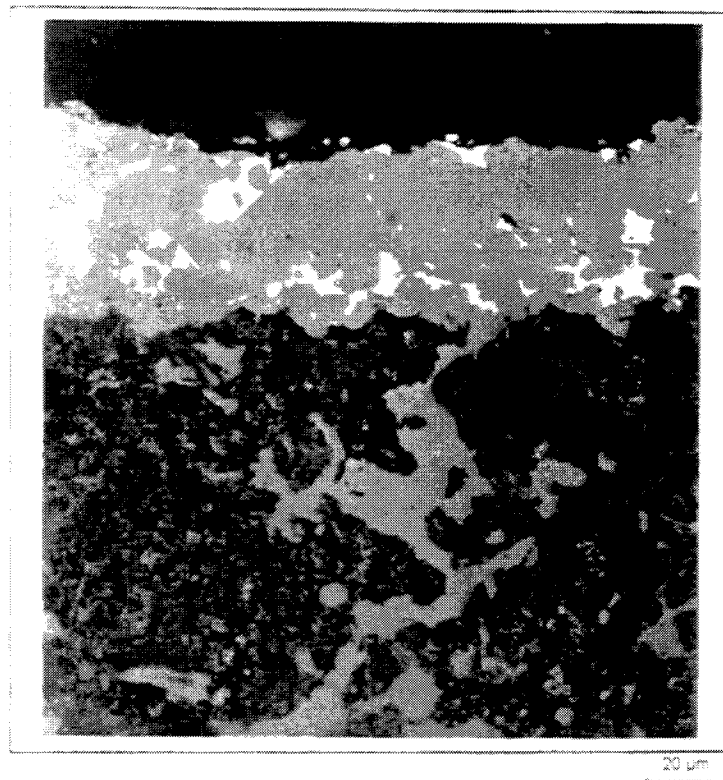


Abb. 9.9: Gefügebild einer schlickerbeschichteten IG 110-Probe

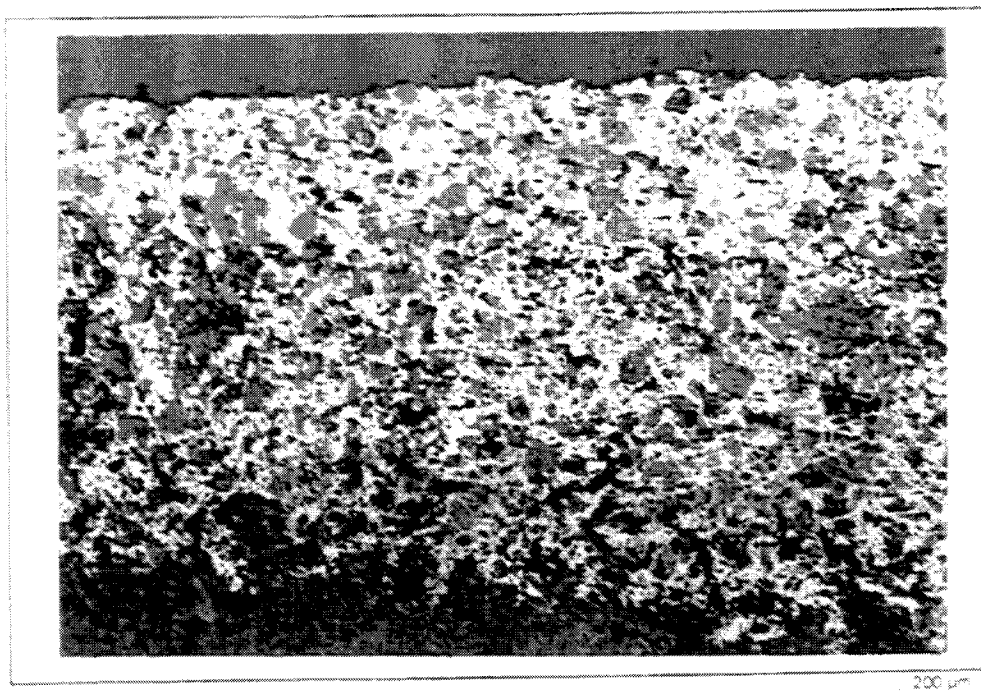


Abb. 9.10: Gefügebild einer direktinfiltrierten K 30-Probe

Zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit in Wasserdampf wurden die keramisch beschichteten Graphitqualitäten im überhitzten Dampf bei Temperaturen zwischen 600 und

1000 °C für Dampfdrücke von 1,05 bis 1,5 bar untersucht. In der hierfür konzipierten Apparatur wurden die Proben über 3 Stunden von einem definierten Wasserdampfmassenstrom (0,2 g/s) umströmt und anschließend ein möglicher Graphitabbrand durch fehlerhafte Beschichtungen gravimetrisch ermittelt. Alle untersuchten schlickerbeschichteten Proben zeigten keinen Gewichtsverlust, sondern es konnte bei allen Proben eine leichte Gewichtszunahme festgestellt werden, die durch die Oxidation von Wasserdampf mit der SiSiC-Schicht bei Bildung einer glasigen SiO₂-Reaktionsschicht zu begründen ist (Abb. 9.11).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abb. 9.11 als Funktion der Probentemperatur zusammengefaßt. Bei den unbeschichteten EK 98- und K30-Graphitproben zeigen die dargestellten Proben einen rapiden Anstieg der Korrosionsrate für Temperaturen oberhalb von 900 °C. Ein ähnlicher Verlauf konnte in zahlreichen Experimenten für A3-3-Graphit festgestellt werden.

EK 98-Proben mit intakter aber auch mit voroxidierteter SiSiC-Beschichtung wurden bis zu Probentemperaturen von 1000 °C in Wasserdampf untersucht. Infolge der sich an der Probenoberfläche bildenden SiO₂-Schicht weisen diese Proben eine Gewichtszunahme auf. Die Oxidationsrate beträgt 0,15 mg/cm²h bzw. 0,07 mg/cm²h.

9.3.4 Beschichtete Graphitkugeln der Arbeitsgruppe Prof. Schulten im Forschungszentrum Jülich

Die Korrosionsversuche im kritischen Bereich, d.h. im Bereich von 700 bis 1100 °C, sowie im Bereich höherer Temperaturen ergaben bei Luftkorrosion keine Gewichtsabnahme durch Graphitabbrand. Es zeigte sich eine leichte Gewichtszunahme im Bereich von einigen Promille, die auf die Oxidation des Rest-Si-Gehaltes in der Schlickerschicht zurückgeführt werden kann.

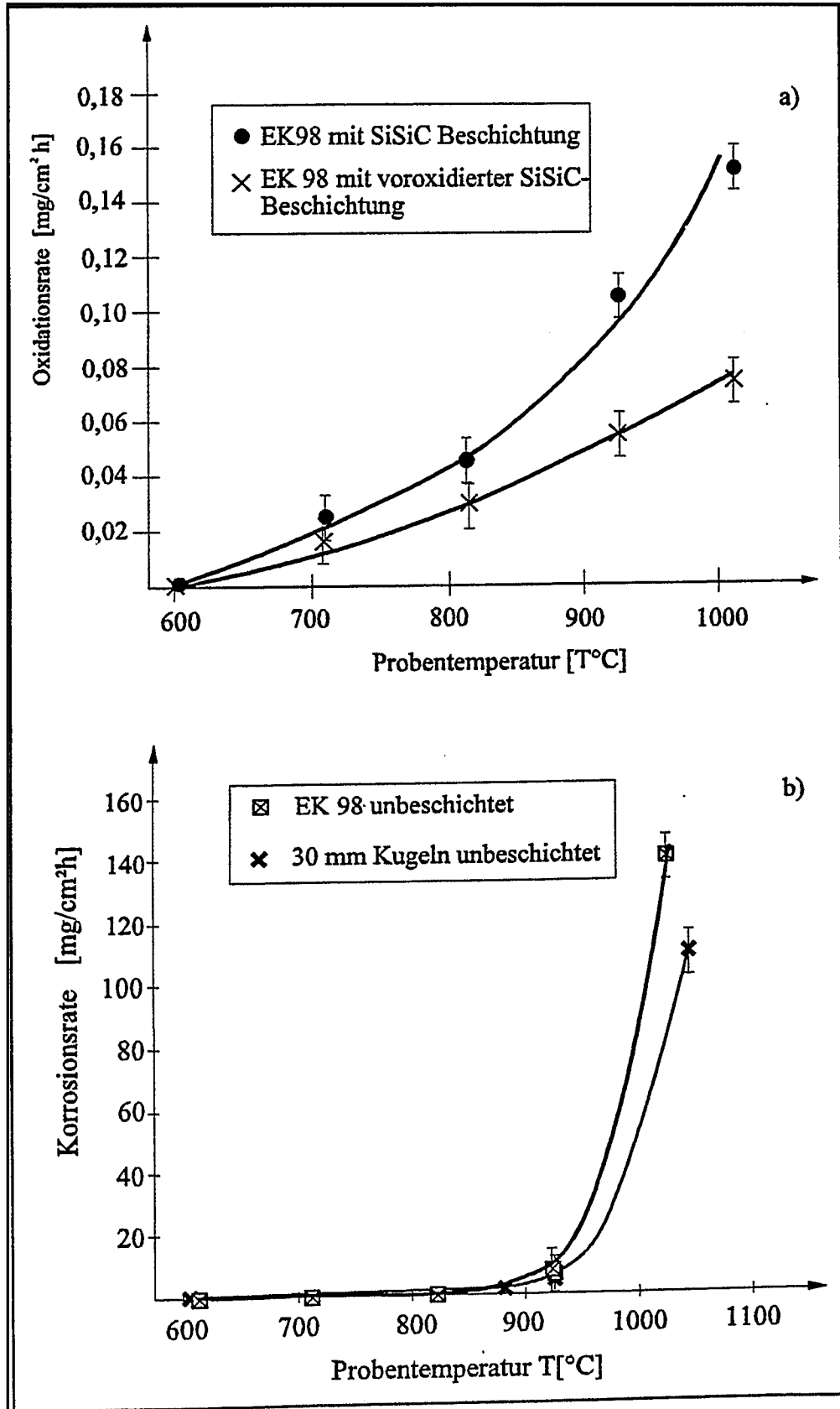


Abb. 9.11: Ergebnisse der Untersuchungen in Wasserdampf in Abhängigkeit von Temperatur und Dampfdruck
 a) Oxidationsrate der beschichteten Proben
 b) Korrosionsrate der unbeschichteten Proben

9.4 Zusammenfassung

Als Fazit der in diesem Bericht dargestellten Untersuchungen läßt sich festhalten, daß mit Hilfe der verschiedenen Beschichtungsverfahren reproduzierbare Schutzschichten auf Graphitkörpern unterschiedlicher Qualität hergestellt werden können. Diese keramischen Schichten weisen eine hervorragende Korrosions- und Thermoschockbeständigkeit gegenüber Luft und Wasserdampf bei sehr hohen Temperaturen auf. Insbesondere die Beschichtungsergebnisse mit der japanischen Nukleargraphit-Qualität IG 110 zeigen, daß ein Graphitabbrand infolge eines massiven Luftenbruchs zu verhindern ist. Auf Graphitkugeln aus dem Material A3-3, das aufgrund der speziellen Herstellungsart kein "klassischer" Graphit ist, lassen sich bisher nur bedingt die SiC-Beschichtungen mit einer solchen hervorragenden Korrosionsbeständigkeit herstellen. Diese Versuchsergebnisse ermöglichen, das Brennelementkonzept aus A3-3 Graphit beizubehalten. Bei Verwendung der anderen beschichteten Nukleargraphitsorten wäre das bisherige Brennelementkonzept in der Weise zu ändern, daß die brennstofffreie Graphitzone aus zwei Halbschalen der Qualität IG 110 gebildet wird (Abb. 9.12). Zur Beschichtung und Fügung solcher Teile wurden bereits zahlreiche Experimente durchgeführt (siehe Abbildungen 9.13 und 9.14). Auch hier kann eine feste Fügung der Schalen sowie eine damit verbundene Korrosionsbeständigkeit beider Teile gewährleistet werden.

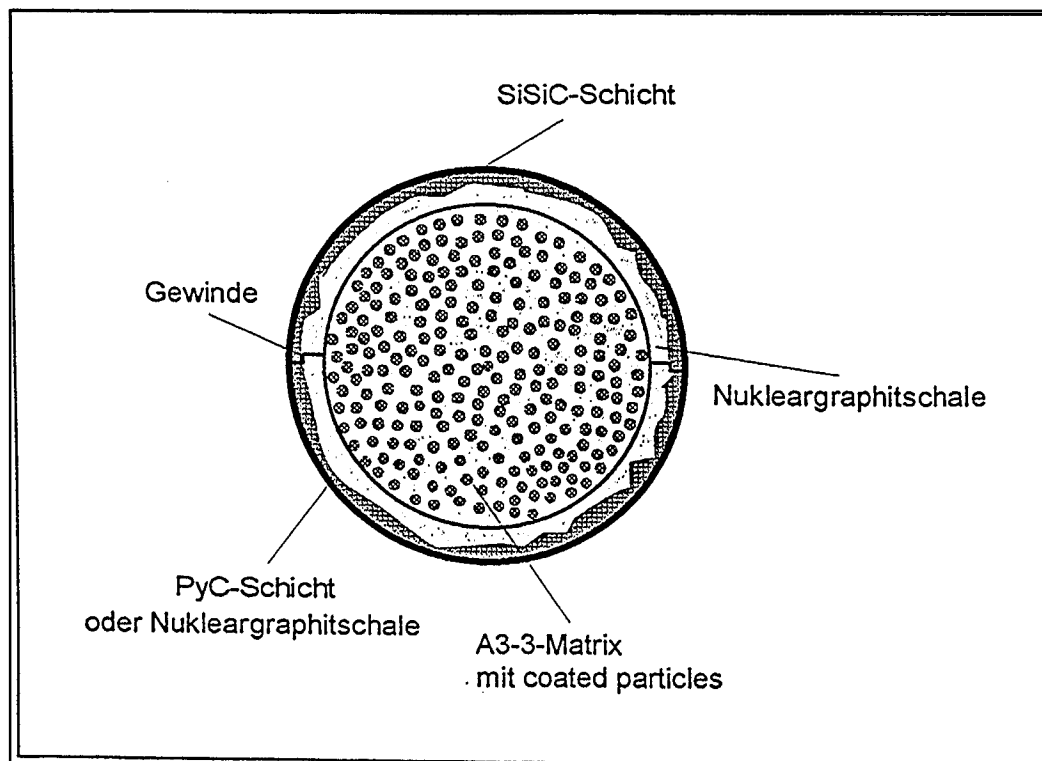


Abb. 9.12: Modifiziertes Brennelementkonzept

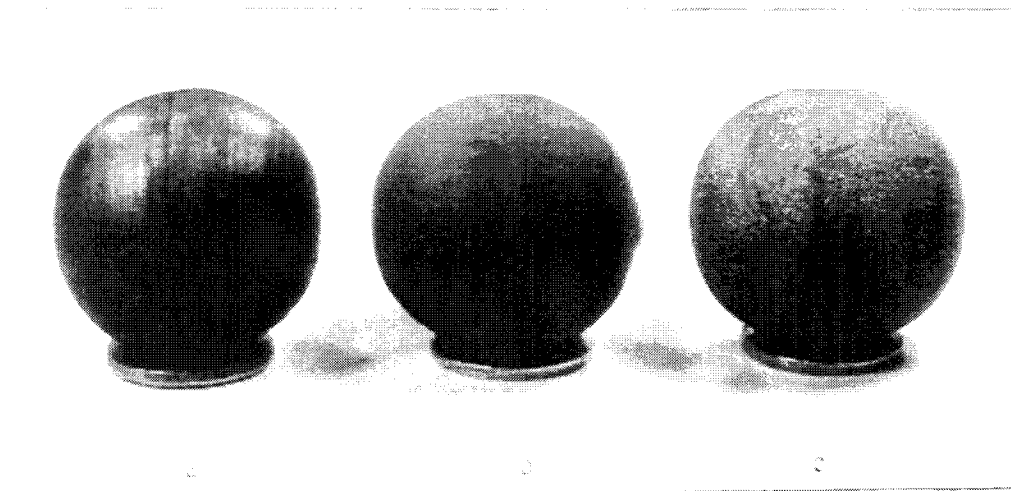


Abb. 9.13: Gefügte IG 110-Schale
 a) unbeschichtet
 b) mit Schlicker benetzt
 c) schlickerinfiltiert

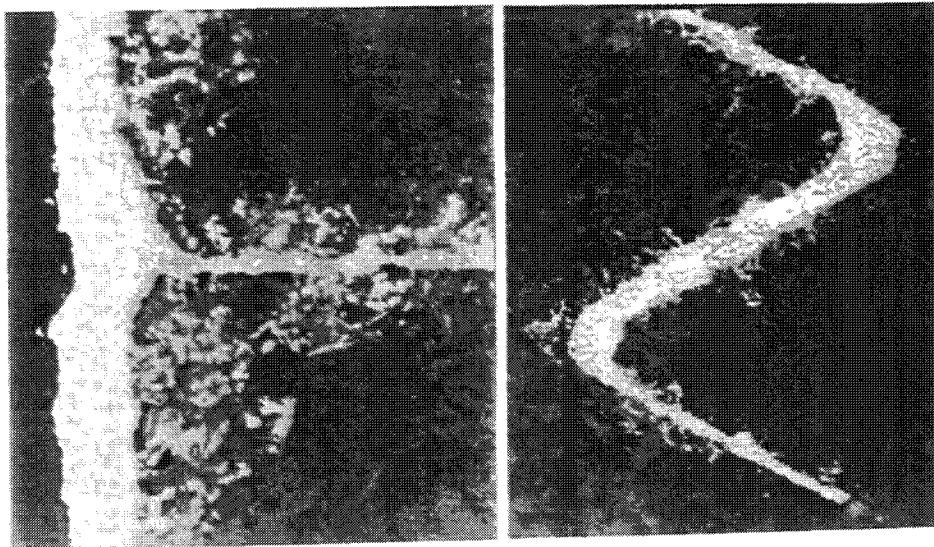


Abb. 9.14: Gefügebild der schlickerbeschichteten und gefügten IG 110-Halbschalen

10. Die Bedeutung des Primärkreiseinschlusses für die Sicherstellung der chemischen Stabilität

(W. Fröhling)

10.1 Möglichkeiten zur Sicherstellung der chemischen Stabilität

Der Einbruch von Wasser oder Luft in den Primärkreis eines Hochtemperatur-Reaktors ist stets von charakteristischen Änderungen bestimmter Prozeßgrößen begleitet, nämlich Anstieg der Feuchte bzw. Abfall des Primärkreisdrucks. Hierauf reagiert das Reaktorschutzsystem mit Schutzaktionen, die die weitere Sicherheit der Anlage gewährleisten, wie dem Reflektorstabeinfall, der Gebläseabschaltung und der Dampferzeugerabspernung sowie je nach Störfallart zusätzlichen Aktionen wie z.B. einer Schnellentleerung des Dampferzeugers bei unzulässigem Anstieg der Feuchte. Durch diese Schutzaktionen, sowie durch Auslegung und Qualitätssicherung des Primärkreiseinschlusses wird dafür gesorgt, daß unzulässige korrosive Schäden an den graphitischen Komponenten durch Wasserdampf oder Luft vermieden werden.

Die Forderung nach **chemischer Stabilität** geht also davon aus, daß die geschilderten Maßnahmen zumindest teilweise versagen, und sie zielt darauf hin, daß selbst bei hypothetischen Annahmen schwere Korrosionsschäden ausgeschlossen werden können. Die sich hierfür prinzipiell bietenden Möglichkeiten sind in Abb. 10.1 dargestellt. Man erkennt, daß die Passivierung der Graphitoberflächen durch eine geeignete Beschichtung wohl die einzige Maßnahme ist, mit der Korrosion durch Wasser- und Lufteinbruch gleichzeitig beherrscht werden kann. Ansonsten sind stets Kombinationen erforderlich, z.B. ein Helium-Zwischenkreislauf für den Ausschluß des Wassereintruchs, kombiniert mit einem versagenssicheren Primärkreiseinschluß zur Kontrolle des Lufteinbruchs.

10.2. Korrosion an Brennelementen und Reflektoren bei verschiedenen Schäden am Primärkreiseinschluß

Die nachstehenden Ausführungen dienen dazu, die Bedeutung eines versagenssicheren Primärkreiseinschlusses für die chemische Stabilität bei einem massiven Lufteinbruch zu verdeutlichen. Auf weitere, sicherheitstechnisch ebenfalls bedeutende Aspekte eines versagenssicheren Primärkreiseinschlusses wie die Sicherstellung der Coregeometrie wird im Rahmen dieser Betrachtung nicht eingegangen.

Ausschlaggebend für Verlauf und Schwere der Schäden nach einem Lufteinbruch sind die Annahmen über Größe und Lage der Leckstellen, sowie über die Dauer der Korrosionsvor-

gänge. Leckstellen können an den Primärkreisbehältern selbst, aber auch an angeschlossenen Leitungen entstehen. Bei allen Lufteinbruchstörfällen ist eine Voraussetzung für signifikante Korrosionsschäden, daß ein stetiger Gasaustausch möglich ist, d.h. Zufuhr von Luft und Abfuhr der Reaktionsgase.

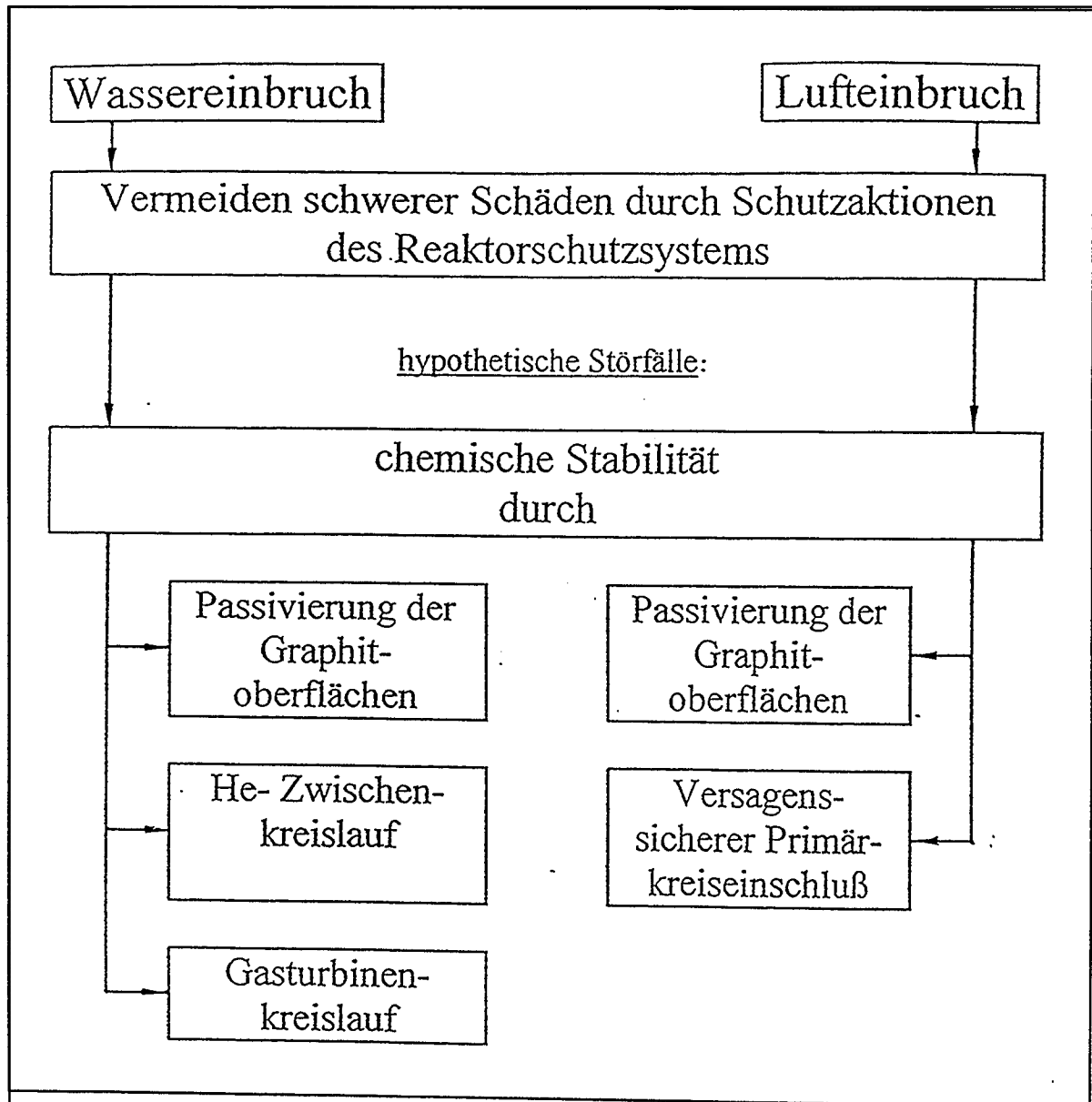


Abb. 10.1: Möglichkeiten zur Sicherstellung der chemischen Stabilität

Dies ist der Fall, wenn durch geeignete Lage und Größe der Leckstellen eine durch Naturkonvektion angetriebene Durchströmung des Cores vorliegt. Der Naturkonvektionsstrom ist im heißen Core aufwärts gerichtet, d.h. es wird erst der Bodenreflektor und dann die Kugelschüttung durchströmt. Hierbei wird der Luftsauerstoff infolge der zunächst dominierenden Verbrennungsreaktion $C + O_2 \Rightarrow CO_2$ teilweise im Bodenreflektor umgesetzt, der Rest in den untersten Brennelementlagen. Noch einmal die gleiche Menge an Graphit geht

maximal durch die infolge der Boudouard-Reaktion anschließende Umsetzung des Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid verloren. Die hierdurch verursachten Korrosionsschäden an den Brennelementen sind nicht gravierend, da der Graphitverlust relativ gleichmäßig über das Core und die Brennelemente verteilt ist und selbst bei extremen Annahmen die Brennstoffmatrix bzw. die Brennstoffpartikel nicht korrodiert werden.

Ungünstiger ist die Situation hinsichtlich der direkt durch Luftsauerstoff korrodierten Brennelemente in den untersten drei bis fünf Kugellagen über dem Bodenreflektor. Wie die systematischen Untersuchungen [27], die in Abschn. 5.2 beschrieben sind, gezeigt haben, ist der Graphitabbrand sehr ungleichmäßig sowohl innerhalb einer Kugellage als auch inhomogen über die Oberfläche einer einzelnen Graphitkugel verteilt und es kann frühzeitig zu einer Korrosion kommen, die bis in die Brennstoffzonen reicht. Die bei verschiedenen Störfallannahmen quantitativ auftretenden Korrosionsschäden werden nachfolgend abgeschätzt und dargestellt.

10.2.1 Leckstellen an Leitungen

An den Primärkreisbehältern eines HTR-MODUL sind 15 Leitungen angeschlossen, die einen Durchmesser im Bereich von 65 mm (DN 65) aufweisen. Nennenswerte Luftströmungen durch das Core infolge von Leitungsbrüchen können nur entstehen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- mindestens zwei Leitungen sind defekt,
- die Lage der betroffenen Leitungen ermöglicht einen Kaminzug durch das Core,
- die Absperrventile der Leitungen versagen bzw. die Leckagen liegen zwischen Ventilen und Behälter.

Unter diesen Voraussetzungen sind Luftströmungen durch Naturkonvektion im Core möglich, die beim HTR-MODUL infolge CO_2 und CO-Bildung zu einem Umsatz von maximal etwa 400 kg Graphit pro Tag führen können.

10.2.2 Leckstellen an den Primärkreisbehältern

Hierbei sind folgende Fälle zu unterscheiden:

- Leckstelle am Primärkreiseinschluß, mit gleichzeitigem Bruch einer angeschlossenen Leitung, wobei die Lage der Leckstellen einen Kaminzug ermöglicht. Dieser Fall entspricht der unter 10.2.1 diskutierten Situation, da der Luftmassenstrom durch den Querschnitt der Leitung bestimmt wird.

- Zwei gleichzeitig auftretende Leckstellen großen Querschnitts, wobei die Positionierung einen Kaminzug ermöglicht. Im Extremfall ist dies das gleichzeitige vollständige Versagen zweier gegenüberliegender Behälterdeckel, z.B. das gleichzeitige Versagen des oberen Deckels des Reaktordruckbehälters und des unteren Deckels des Dampferzeugerbehälters. Eine derartige Annahme ist jedoch auch in einem hypothetischen Rahmen nicht mehr sinnvoll.
- Bruch der Verbindungsleitung zwischen Reaktor- und Dampferzeugerbehälter. Bei diesem ebenfalls hypothetischen Störfall entstehen durch die gleichzeitige Freilegung von Heißgas- und Kaltgaskanal zwei Öffnungen auf gleicher geodätischer Höhe. Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt [5], daß sich auch in diesem Fall eine Naturzugströmung ausbildet, die beim HTR-MODUL zu einem maximalen Umsatz von etwa 1400 kg Graphit pro Tag führen kann.

10.2.3 Auswirkungen der durch Lufteinbruch bewirkten Korrosion

Nachfolgend werden die Auswirkungen der oben diskutierten Lufteinbruchstörfälle *Bruch zweier Leitungen* und *Bruch des Verbindungsdruckbehälters* betrachtet. In Tab. 10.1 ist dargestellt, welche Schäden in beiden Störfällen nach jeweils 24 Stunden Luftdurchzug entstehen.

Der in die Gaskanäle des Bodenreflektors eintretende Luftsauerstoff hat einen Graphitabtrag mit einem komplexen Schadensbild zur Folge. Der Graphitabtrag ist nicht auf die Oberfläche beschränkt, sondern bewirkt auch in die Tiefe gehende, poröse Schwächungen. Ferner wird der Sauerstoffumsatz stark durch die ortsabhängige, zeitlich veränderliche Temperaturverteilung im Bodenreflektor beeinflusst. Die in Tab. 10.1 angegebene äquivalente Aufweitung bzw. Vergrößerung der 25 mm breiten Gaskanäle ist daher lediglich als Anhaltswert für die Schädigung des Bodenreflektors zu verstehen. Man erkennt, daß die Schäden auch beim Störfall *Bruch des Verbindungsbehälters* nach 24 Stunden Naturzug noch so gering sind, daß die Tragfunktion des Bodenreflektors und die geometrische Positionierung der Kugelschüttung nicht gefährdet sind.

Die Korrosion der untersten Kugellagen durch den restlichen Luftsauerstoff wurde aufgrund der in [27] mitgeteilten Untersuchungen abgeschätzt, wobei der ungleichmäßige Abbrand der Kugeln bzw. die Verteilung des abgebrannten Kugelvolumens über dem Radius von besonderer Bedeutung ist. Das Ergebnis, nämlich ein korrodiertes Brennstoffzonenvolumen entsprechend 150 - 250 vollständigen Brennelementen pro Tag, ist beim gegenwärtigen Stand der Kenntnisse hinsichtlich seiner Auswirkungen schwierig zu interpretieren. Die Korrosion von Brennstoffmatrix bedeutet zunächst den Verlust der örtlichen Fixierung der Brennstoffpartikeln, sowie deren Ablagerung vorzugsweise im Bereich der Gaskanäle des

Bodenreflektors. Ferner ist davon auszugehen, daß auch die äußere PyC-Schicht der Partikeln vollständig korrodiert ist. Hierdurch werden zumindest die herstellungsbedingten Fehler der SiC-Schicht mit einem Anteil von etwa 10^{-5} wirksam, was zur vollständigen Freisetzung der Edelgase und von Jod der betroffenen Partikel führt. Über die weitere Rückhaltefähigkeit bestrahlter Partikel, die aufgrund von Korrosion ihre äußere PyC-Schicht verloren haben, liegen bislang nur erste Untersuchungen vor.

Tab. 10.1: Auswirkungen von Bruchstellen am Primärkreislauf eines HTR-Modul mit nachfolgender Luft-Naturkonvektion

Bruchstellen am Primärkreis	DN-65-Leitungen	Verbindungsleitung zwischen Reaktor- und Dampferzeuger- behälter
Luftkonvektionsstrom kg/s	~0,03	~0,1
gesamter Graphit- verlust pro Tag kg/d	~400	~1400
äquivalente Auf- weitung der 25mm- Heißgasschlitz im Bodenreflektor mm/d	~2	~7
homogener Abtrag der Kugeln im oberen Core mm/d	<<1	<<1
dem korrodierten Brennstoffvolumen äquivalente Zahl von vollständig korrodierten Brennelementen 1/d	-	150-250

10.2.4 Bewertung

Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, daß der nur unter hypothetischen Annahmen zu einem Naturzug führende Bruch von Leitungen mit geringem Querschnitt (DN 65) im

Verlauf von 24 Stunden nicht zu gravierenden Schäden im Reaktor führt. Es ist hierbei von großer Bedeutung, daß auch nach einem Druckentlastungsstörfall das Reaktorgebäude des

HTR-MODUL weiterhin zugänglich bleibt, und somit die weitere Luftzufuhr durch Intervention unterbunden werden kann.

Beim Bruch der Verbindungsleitung zwischen Reaktor und Dampferzeugerbehälter sind die Schäden wesentlich größer, insbesondere infolge der freigelegten Partikel. Erste Untersuchungen von Schenk [52] zeigen, daß bei bestrahlten Partikeln, deren äußere Pyrokohlenstoffschicht durch Lufikorrosion abgetragen wurde, bei 1300 °C erste Defekte nach ca. 300 Stunden auftreten. Nach etwa 400 Stunden beträgt der Anteil der versagenden Partikeln ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$. Es ist zu vermuten, daß unterhalb von 1300 °C die Schadensrate noch wesentlich geringer sein wird, wobei Untersuchungen allerdings noch nicht vorliegen. Wesentlich für die Schadensanalyse wird also sein, welche Temperatur für die Partikeln, die im Bereich des Bodenreflektors deponiert sind, tatsächlich auftritt.

Die Ausführungen machen deutlich, daß ein über mindestens 24 Stunden andauernder Naturkonvektionsstrom von Luft, ausgelöst durch einen versagenden Verbindungsbehälter, zu Partikelschäden führt, deren Umfang wahrscheinlich zwar gering ist, jedoch noch nicht abschließend bewertet werden kann. Dieses Schadensszenario wird bei einem versagenssicheren Primärkreiseinschluß gegenstandslos.

11. Offene Fragen und notwendige Arbeiten

(W. Fröhling)

In den vorangehenden Ausführungen wurde der Stand der experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Einwirkung von Wasser und Luft auf die graphitischen Brennelemente und auf die Kerneinbauten dargestellt. Es wurde gezeigt, daß die Kenntnisse, die zur Beherrschung von Auslegungstörfällen erforderlich sind, durch eine Vielzahl von Rechnersimulationen, Experimenten bzw. auch Betriebserfahrungen in HTR-Anlagen abgesichert sind.

Die derzeit aktuelle bzw. zukünftige Forschung untersucht, inwieweit chemische Stabilität auch bei auslegungsüberschreitenden Störfällen, wie beim Einbruch großer Luft- und Wassermengen in den Kernbereich eines Hochtemperaturreaktors, gewährleistet ist, bzw. durch welche Maßnahmen sie erreicht werden kann.

11.1 Weitere experimentelle Arbeiten zum Wassereinbruch

- Verteilung des Wassers im Primärkreis:
Für die Folgen des Einbruchs großer Wassermengen in den Primärkreis, d.h. bei der hypothetischen Annahme des Versagens aller von Reaktorschutzsystemen angesteuerten Begrenzungsmaßnahmen, ist von Bedeutung, in welcher Form das eingedrungene Wasser sich an den verschiedenen Orten des Primärkreises verteilt (flüssig, rein dampfförmig, als Mischung von Dampf und Tröpfchen usw.). Hier sind sowohl weitere theoretische als auch experimentelle Untersuchungen erforderlich.
- Auswirkungen von Wasser auf Brennstoffpartikeln:
Die in Kap. 5.4.2 dargestellte Freisetzung von Spaltgasen aus defekten, bestrahlten Brennstoffpartikeln ist noch nicht ausreichend untersucht. Eine Vertiefung der Kenntnisse ist notwendig, da hier das für die Störfallkonsequenzen wichtige Spaltgas Jod freigesetzt wird.
- Begrenzung des Wassereinbruchs:
Es müssen für die oben dargestellten hypothetischen Annahmen Möglichkeiten der Begrenzung der in den Primärkreislauf eindringenden Wassermenge untersucht werden. Aber auch Vorgänge beim Störfallablauf wie Förderverhalten der Speisewasserpumpe bei Druckabfall im Dampferzeuger, mögliche Kavitation und Dampfbildung in der Pumpe müssen weiter erforscht werden.

11.2 Weitere experimentelle Arbeiten zum Lufteinbruch

- **Nachweisexperiment zu großen Lufteinbrüchen:**
Für den Nachweis des Verlaufs eines Lufteinbruchs in einem realistischen Maßstab einschließlich der begleitenden Korrosionsvorgänge sowie der Bildung von CO und CO₂, werden am Experiment NACOK entsprechende Untersuchungen durchgeführt, die in Kap. 8 näher erläutert sind. Ein wesentliches Ziel der Arbeiten ist die Validierung von Rechenprogrammen, mit denen derartige hypothetische Störfälle simuliert werden.
- **Verhalten von Brennstoffpartikeln bei Lufteinbruch:**
Bei hypothetischen Lufteinbruchstörfällen ist die Freilegung von Brennstoffpartikeln aus der Brennelementmatrix und der anschließende korrosive Abtrag der äußeren Pyrokohlenstoffschicht der Partikeln denkbar. Es liegen bislang nur ungenügende Kenntnisse über das Freisetzungs- und Versagensverhalten von derartigen bestrahlten Partikeln vor. Hierzu sind entsprechende Experimente in Heißen Zellen erforderlich.
- **Beschichtung von Brennelementen und Reflektoren:**
Im Rahmen einer experimentellen Vorentwicklung wird untersucht, ob Korrosionsschutzschichten für Brennelemente und Reflektoren herstellbar sind, die sowohl die Schutzfunktion als auch die sonstigen betrieblichen Anforderungen durch Bestrahlung, mechanische Belastungen usw. erfüllen. Ziel ist der Nachweis, daß eine solche Schutzschicht grundsätzlich technisch machbar ist. Die Entwicklung bis zur Anwendungsreife wird später eine industrielle Aufgabe sein.

12. Literaturverzeichnis

- [1] K. Kugeler, R. Schulten
Überlegungen zu den sicherheitstechnischen Prinzipien der Kerntechnik
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2720 (1992)
- [2] K. Kugeler, H. Neis, G. Ballensiefen
Fortschritte in der Energietechnik
Monographien des Forschungszentrum Jülich GmbH, Band 8 (1993)
- [3] J. Unger
Konvektionsströmungen
Teubner-Studienbücher/Mechanik, ISBN 3-519-03033-0, Stuttgart (1988)
- [4] C. Epping
Der Lufteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors
Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Universität -GH-Duisburg (1990)
- [5] A. M. Hurtado
Untersuchungen zum massiven Lufteinbruch in Hochtemperaturreaktoren
Dissertation, Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik, RWTH Aachen (1990)
- [6] J. Wolters et al.
Untersuchung hypothetischer Wassereinbruchstörfälle beim THTR-300
Forschungszentrum Jülich GmbH, KFA-ISF-IB 8/82 (1982)
- [7] J. Wolters et al.
Zum Störfallverhalten des HTR-100
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-Spez-477 (1988)
- [8] J. Mertens et al.
Sicherheitstechnische Untersuchungen zum Störfallverhalten des HTR-Modul
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-Spez-335 (1985)
- [9] J. Zelkowski
Kohleverbrennung
Fachbuchreihe Kraftwerkstechnik Bd.8, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH,
Essen (1986)

- [10] E. Wicke, G. Wurzbacher
Konzentrationsprofile vor einer im Sauerstoffstrom verbrennenden Kohlenstoffoberfläche
Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 5, Pergamon Press (1962)
- [11] H. Huschka et al.
Hochtemperaturreaktor-Sicherheitssofortprogramm
Abschlußbericht zum BMFT-Vorhaben FuE-83007, Hobeg GmbH (1983)
- [12] H.-K. Hinssen, W. Katscher, R. Moormann
Kinetik der Graphit/Sauerstoff-Reaktion im Porendiffusionsbereich
Teil 1: Matrixmaterialien A3-3 und A3-27
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-1875 (1983)
- [13] H.-K. Hinssen, W. Katscher, R. Moormann
Kinetik der Graphit/Sauerstoff-Reaktion im Porendiffusionsbereich
Teil 2: Graphite V483 T, ASR-IRS, ASR-IRG und ATR-2E
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2052 (1986)
- [14] H.-K. Hinssen, R. Moormann
Kinetik der Graphit/Sauerstoff-Reaktion im Porendiffusionsbereich
Teil 3: Einfluß der Diffusion in der Strömungsgrenzschicht bei Messungen im Temperaturbereich von 970 K - 1170 K
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2284 (1989)
- [15] H.-K. Hinssen
Dichteprofile in mit Sauerstoff korrodierten graphitischen Reaktormaterialien
Proc. Jahrestagung Kerntechnik, Düsseldorf (1989)
- [16] J. Roes
Experimentelle Untersuchungen zur Graphitkorrosion und Aerosolentstehung beim Lufteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2956 (1994)
- [17] E. Wicke, K. Hedden, M. Roßberg
Beiträge der reaktionskinetischen Forschung zur Technik der Vergasung und Verbrennung
Brennstoff Wärme Kraft, Band 8, Nr. 6 (1956)

- [18] H. Brauer
Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen
Sauerlaender Verlag, Frankfurt a. M. (1971)
- [19] K.-J. Loenßen
Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Graphit/Wasserdampf-Reaktion im Porendiffusionsbereich im Zusammenhang mit Wassereinbruchstörfällen in Hochtemperatur-Reaktoren
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2159 (1987)
- [20] H.-K. Hinssen, W. Katscher, K.-J. Loenßen, R. Moormann
Korrosion von graphitischen Hochtemperaturreaktor-Werkstoffen mit Wasserdampf/Helium-Mischungen im Druckbereich von 3-55 bar bei Temperaturen von 900 - 1150 °C (1173 - 1423 K)
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2747 (1993)
- [21] H.-K. Hinssen, R. Moormann, W. Katscher
Gasdiffusionsmessungen an Reaktorgraphiten in der Diffusions-Versuchsanlage DIVA
Proc. Jahrestagung Kerntechnik, Aachen (1986)
- [22] W. Katscher, R. Moormann, H.-K. Hinssen, B. Stauch
Versuche zur Graphitkorrosion in Luft bei Temperaturen unterhalb 873 K; Vorschlag zur Modifizierung des Verbrennungs-Head-Ends für HTR-Brennelemente
Forschungszentrum Jülich GmbH, Interner Bericht, KFA-ISF-IB-2/82 (1982)
- [23] H.-K. Hinssen, W. Katscher, K.-J. Loenßen, R. Moormann, H. Seeboth, B. Stauch
Verfahren zur Abtrennung des Strukturgraphits vom Kernbrennstoff bei Kernreaktorbrennelementen
Deutsches Patent Nr. 3 149 795 vom 16.12.1985
US-Patent Nr. 4 507 267 vom 26.03.1985
- [24] B. Stauch
SUPERNOVA - ein Experiment zur Untersuchung der Graphitkorrosion bei schweren Luft- und Wassereinbruchstörfällen in Kugelhaufen-HTR
Forschungszentrum Jülich GmbH, Interner Bericht, KFA-ISF-IB-3/84 (1984)
- [25] M. Ogawa, B. Stauch, R. Moormann, W. Katscher
An Experimental Investigation on Mass Transfer in Presence of Chemical Reactions on a Graphite Cylinder in Crossflow
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-Spez-336 (1985)

- [26] A. Stulgies
Das Verhalten von Wasser im Kern von HTR-Anlagen
Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Universität -GH-Duisburg (1986)
- [27] P. Schreiner
Untersuchung zur Thermohydraulik und Korrosion beim Luftereinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors
Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen (1994)
- [28] W. Schenk, D. Pitzer, H. Nabielek
Spaltproduktfreisetzungsvorlauf von Kugelbrennelementen bei Störfalltemperaturen
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2091 (1986)
- [29] W. Schenk, H. Nabielek, H. Nickel, G. Pott, R. Conrad
Development and Qualification of Modern TRISO Fuels for the HTR
Int. Conf. on Design and Safety of Advanced Nuclear Power Plants, Tokyo (1992)
- [30] R. D. Burnette, R. Conrad, Th. Timke
Results of the HFR-B1 Irradiation Experiment
Vortrag im JRC, Petten (1990)
- [31] B. F. Meyers
Effect of Water Vapour on the Release of Fission Gases from Uranium Oxycarbide in High-Temperature Gas-Cooled Reactor Coated Fuel Particles
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75, No. 3 (1992)
- [32] H.-K. Hinssen, W. Katscher, K.-J. Loenßen, R. Moormann,
Graphitkorrosion durch Wasserdampf im HTR bei Störfällen mit hohem Systemdruck
Jahrestagung Kerntechnik, München (1987)
- [33] W. Schenk, H. Nabielek
Fission Product Release from Fuel Samples under the Influence of Water Vapour
IAEA Research Coordination Meeting on CRP2, Wien (1993)
- [34] W. Schenk, D. Pitzer, H. Knauf
Spaltgasfreisetzung aus Brennstoffproben unter dem Einfluß von Feuchte
Forschungszentrum Jülich GmbH, IRW-IB-6/93 (1993)

- [35] W. Schenk, H. Nabielek
Simulation of Steam Ingress Accidents with Irradiated Fuel Samples
IAEA Technical Committee Meeting on "Response of Fuel, Fuel Elements and Gas-Cooled Reactor Cores under Accidental Air or Water Ingress Conditions",
Beijing (1993)
- [36] C. Nebelung
Untersuchung von Kernbrennstoff-Wasser-Reaktionen mit Festelektrolytmeßtechnik
Joint ZfK-KFA Seminar on Fission Product Behaviour, ZfK-747, Rossendorf (1991)
- [37] R. Moormann, K. Petersen
REACT/THERMIX
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-1782 (1982)
- [38] W. Katscher, R. Moormann, H. K. Hinssen, K. Petersen
Verhalten des HTR-Kugelhaufens bei massivem Lufteinbruch
Atomkernenergie/Kerntechnik 35 (1980)
- [39] H. Gerwin
Das zweidimensionale Reaktordynamikprogramm TINTE, Teil 1: Grundlagen und Lösungsverfahren
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2167 (1987)
- [40] H. Gerwin
Das zweidimensionale Reaktordynamikprogramm TINTE, Teil 2: Anwendungsbeispiele
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2262 (1989)
- [41] M. Sokcic-Kostic
Thermo-Fluid-Dynamik, Korrosion und Reaktivitätseffekte bei Wasser- und Luft-eintrittsstörfällen in Hochtemperaturreaktoren
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2437 (1991)
- [42] Sicherheitstechnische Regeln des KTA
Auslegung der Reaktorkerne von gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren, Teil 2: Wärmeübertragung im Kugelhaufen
KTA 3102.2
- [43] Verein Deutscher Ingenieure (VDI)
VDI-Wärmeatlas
5. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf (1988)

- [44] R. B. Bird, W. E. Steward, E. N. Lightfoot
Transport Phenomena
John Wiley & Sons, New York and London (1960)
- [45] J. D. Blackwood, A. J. Ingeme
The Reaction of carbon with Carbon Dioxide at High Pressure
Austr. Journal of Chemistry, M13 (1960)
- [46] K. Hedden, A. Löwe
Kreislaufapparaturen für kinetische Untersuchungen von Reaktionen gasförmig-fest
Chemie-Ing.-Techn., Heft 8, 38. Jahrgang (1966)
- [47] R. Moormann, W. Katscher, H. K. Hinssen
The Dependence of the Corrosion Rate of the A3-Matrix/Oxygen Reaction on Oxygen Partial Pressure
Proceedings of the 14th Biennial Conference on Carbon (1979)
- [48] R. Moormann et al.
Untersuchungen zu Störfällen mit massivem Wassereinbruch am Beispiel des Kugelhaufenreaktors PNP 500
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-Spez. 333 (1985)
- [49] R. Moormann et al.
Sicherheitstechnische Untersuchungen zum Störfallverhalten des HTR-Modul
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-Spez. 335 (1985)
- [50] R. Moormann et al.
Nukleare Prozeßwärmanlage AVR-II, Sicherheitstechnische Untersuchungen, Beiträge zur Graphitkorrosion bei Wasser- und Prozeßgaseinbrüchen in den Primärkreis und ergänzende Analysen zur Graphitkorrosion
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-Spez. 199 (1983)
- [51] H. Kolb
Untersuchungen zu instationären Impuls- und Stoffaustauschvorgängen im Primärkreis eines HTR-Modulreaktors nach hypothetischen Störfällen
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik, RWTH Aachen (1993)
- [52] W. Schenk, G. Pott
Brennelemente mit hochabgebrannten beschichteten UO_2 -Brennstoffpartikeln in Luft
Proc. Jahrestagung Kerntechnik, Nürnberg (1995)

Jül-3 118
September 1995
ISSN 0944-2952